

**Titre:** Modélisation des propriétés dynamiques et de transport des solutions métal-sel fondu. Application à la conductivité électronique des bains cryolithiques pour le procédé Hall-Héroult  
**Title:**

**Auteur:** Guillaume Rouaut  
**Author:**

**Date:** 2019

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Rouaut, G. (2019). Modélisation des propriétés dynamiques et de transport des solutions métal-sel fondu. Application à la conductivité électronique des bains cryolithiques pour le procédé Hall-Héroult [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/4072/>  
**Citation:**

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/4072/>  
**PolyPublie URL:**

**Directeurs de recherche:** Patrice Chartrand  
**Advisors:**

**Programme:** Génie chimique  
**Program:**

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

**Modélisation des propriétés dynamiques et de transport des solutions métal-sel fondu. Application à la conductivité électronique des bains cryolithiques pour le procédé Hall-Héroult**

**GUILLAUME ROUAUT**

Département de génie chimique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*  
Génie chimique

Novembre 2019

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

**Modélisation des propriétés dynamiques et de transport des solutions métal-sel fondu. Application à la conductivité électronique des bains cryolithiques pour le procédé Hall-Héroult**

présenté par **Guillaume ROUAUT**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

**Jean-Philippe HARVEY**, président

**Patrice CHARTRAND**, membre et directeur de recherche

**Oumarou SAVADOGO**, membre

## RÉSUMÉ

L'aluminium est un élément métallique très prisé pour ses nombreuses propriétés physico-chimique, mécanique, thermique et électrique. Cela en fait un métal de choix dans de nombreux domaines, et la demande mondiale ne cesse donc d'augmenter, principalement dans les pays émergents. L'aluminium ne se trouve pas à l'état naturel, il est fabriqué à partir du procédé Hall-Héroult, un procédé électrolytique durant lequel de l'alumine solide est dissoute dans un bain cryolithique ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Mais le rendement de ce procédé n'est pas de 100 %, une partie de la perte d'efficacité de courant est dû à la dissolution du métal dans le bain à l'interface bain-métal, qui va réagir avec le  $\text{CO}_2$  dissout lui aussi dans le bain. La mesure de la conductivité électrique devient donc un outil intéressant, et plus spécifiquement de sa composante électronique, afin de connaître la quantité de métal présente dans le bain cryolithique. Malheureusement, il n'existe pas de modèles permettant de prédire la conductivité électronique des bains cryolithiques.

L'objectif est donc d'estimer la conductivité électronique des systèmes M-MX (M = métal alcalin et X = halogène) à l'aide d'un modèle théorique et de simulations numériques, et de l'appliquer aux bains cryolithiques du procédé Hall-Héroult.

Le modèle théorique est basé sur le modèle du libre parcours moyen de l'électron et les approximations de Boltzmann, ainsi que sur les valeurs thermodynamiques des diagrammes de phases des systèmes M-MX étudiés (K-KF, Na-NaCl, K-KCl, Cs-CsCl, Na-NaBr, K-KBr, Na-NaI, K-KI, Cs-CsI). Il est supposé que l'électron se déplace d'une distance équivalente à la distance des premiers voisins métal-métal ou cation-cation, et que la transition métal-non métal s'effectue à une composition proche de  $x = x_c/2$ ,  $x_c$  étant la composition au point de consolute. Les simulations de dynamique moléculaire sont effectuées en utilisant le potentiel interatomique 2NNMEAM+Qeq.

Le modèle théorique reproduit très bien la majorité des valeurs expérimentales de conductivité électronique des systèmes K-KF, Na-NaCl, K-KCl, Cs-CsCl, Na-NaBr, K-KBr, Na-NaI, K-KI, Cs-CsI, et des corrélations ont été trouvées, qui permettent d'estimer la conductivité électronique des autres systèmes M-MX n'ayant pas de points expérimentaux. Le modèle a ensuite été étendu aux bains cryolithiques, et reproduit convenablement les données de conductivité électronique de Haarberg. Le potentiel 2NNMEAM+Qeq reproduit très bien les propriétés de l' $\alpha$ -alumine solide et ses polymorphes, mais a des difficultés à représenter correctement l'alumine, le dioxyde de titane et la silice liquides.

Le modèle théorique est un bon outil pour prédire la conductivité électronique d'un système

M-MX donné à une température et une composition en métal dissout données, et peut avoir des applications pour le procédé Hall-Héroult en prédisant la conductivité électronique d'une composition donnée de bain cryolithique. Mais il souffre d'un manque de données expérimentales pour être réellement très précis. L'ajout d'un terme de dispersion au calcul de l'énergie permettrait au potentiel 2NNMEAM+Qeq de reproduire convenablement la phase liquide de l'alumine, du dioxyde de titane et de la silice.

## ABSTRACT

Aluminium is a highly prized metallic element for its many physico-chemical, mechanical, thermal and electrical properties. This makes it a metal of choice in many areas, and global demand continues to increase, mainly in emerging countries. Aluminium is not in its natural state, it is manufactured from the Hall-Héroult process, an electrolytic process in which solid alumina is dissolved in a cryolitic bath ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). But the efficiency of this process is not 100%, part of the loss of current efficiency is due to the dissolution of the metal in the bath at the bath-metal interface, which will react with the  $\text{CO}_2$  also dissolved in the bath. The measurement of electrical conductivity therefore becomes an interesting tool, and more specifically of its electronic component, in order to know the quantity of metal present in the cryolitic bath. Unfortunately, there are no models available to predict the electronic conductivity of cryolite baths.

The objective is therefore to estimate the electronic conductivity of the M-MX systems ( $M =$  alkali metal and  $X =$  halogen) using a theoretical model and numerical simulations, and to apply it to the cryolite baths of the Hall-Héroult process.

The theoretical model is based on the model of the mean free path of the electron and Boltzmann approximations, as well as on the thermodynamic values of the phase diagrams of the M-MX systems studied (K-KF, Na-NaCl, K-KCl, Cs-CsCl, Na-NaBr, K-KBr, Na-NaI, K-KI, Cs-CsI). It is assumed that the electron moves an equivalent distance to the distance of the first metal-metal or cation-cation neighbours, and that the metal-non-metal transition is performed at a composition close to  $x = x_c/2$ ,  $x_c$  being the composition at the consolute point. Molecular dynamics simulations are carried out using the interatomic potential 2NNMEAM+Qeq.

The theoretical model reproduces very well the majority of the experimental values of electronic conductivity of K-KF, Na-NaCl, K-KCl, Cs-CsCl, Na-NaBr, K-KBr, Na-NaI, K-KI, Cs-CsI systems, and correlations have been found, which allow to estimate the electronic conductivity of the other M-MX systems without experimental points. The model was then extended to cryolitic baths, and appropriately reproduces Haarberg's electronic conductivity data. The 2NNMEAM+Qeq potential closely reproduces the properties of  $\alpha$ -alumina solid and its polymorphs, but has difficulty in correctly representing the liquid alumina, silica and titanium dioxide.

The theoretical model is a good tool for predicting the electronic conductivity of a particular M-MX system at a specific temperature and dissolved metal composition, and can be applied

to the Hall-Héroult process by predicting the electronic conductivity of a particular cryolite bath composition. But it suffers from a lack of experimental data to be really very accurate. The addition of a dispersion term to the energy calculation would allow the 2NNMEAM+Qeq potential to adequately reproduce the liquid phase of alumina, silica and titanium dioxide.

## TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ . . . . .	iii
ABSTRACT . . . . .	v
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	vii
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	ix
LISTE DES FIGURES . . . . .	xii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS . . . . .	xviii
LISTE DES ANNEXES . . . . .	xix
CHAPITRE 1 INTRODUCTION . . . . .	1
1.1 Production de l'aluminium . . . . .	1
1.1.1 Procédé Bayer . . . . .	1
1.1.2 Procédé Hall-Héroult . . . . .	2
1.2 Éléments de la problématique . . . . .	5
1.2.1 Efficacité de courant . . . . .	5
1.2.2 Conductivité électrique . . . . .	7
1.2.3 Dynamique moléculaire . . . . .	8
1.3 Objectifs de recherche . . . . .	10
1.4 Plan du mémoire . . . . .	11
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE . . . . .	12
2.1 Systèmes métal-sel fondu . . . . .	12
2.1.1 Diagrammes de phases . . . . .	12
2.1.2 Transition métal-non métal . . . . .	14
2.1.3 Conductivité électronique . . . . .	15
2.1.4 Mesure de la conductivité électronique . . . . .	20
2.2 Modèles analytiques . . . . .	23
2.2.1 Modèles de conductivité électronique des systèmes M-MX . . . . .	25
2.2.2 Modèles de conductivité électrique des bains cryolithiques . . . . .	31
2.3 Modèles numériques . . . . .	34



2.3.1	Modèles de conductivité . . . . .	34
2.3.2	Modèles d'oxides pour $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	35
CHAPITRE 3 ARTICLE 1 : ELECTRONIC CONDUCTION IN METALS-MOLTEN SALTS SOLUTIONS. APPLICATION TO CRYOLITIC MELTS IN HALL-HEROULT CELLS . . . . .		44
3.1	Introduction . . . . .	45
3.2	Theory and modelling . . . . .	46
3.3	Results and discussion . . . . .	51
3.4	Conclusion and Perspectives . . . . .	69
S1	Calculated electronic conductivity of $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ molten electrolyte as a function of $\text{LiF}$ and $\text{KF}$ content at 1273K . . . . .	72
S2	Calculated electronic conductivity of metal-molten salts systems as a function of metal content at different temperatures. . . . .	75
CHAPITRE 4 SIMULATION D'OXIDES LIQUIDES EN UTILISANT UN POTEN- TIEL INTERATOMIQUE : 2NNMEAM+Qeq . . . . .		77
4.1	Modèle 2NNMEAM+Qeq . . . . .	77
4.2	Optimisation des paramètres . . . . .	80
4.3	Validation du potentiel pour la phase liquide des oxides. . . . .	86
4.4	Dissolution du métal dans son oxide . . . . .	94
CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE . . . . .		97
CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES . . . . .		100
RÉFÉRENCES . . . . .		102
ANNEXES . . . . .		114

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Constantes d'équilibre des différentes réactions chimiques du modèle de Egan et Freyland [77] permettant de représenter les valeurs expérimentales des systèmes Na-NaI et Na-NaBr à différentes températures.	31
Tableau 2.2	Paramètres et gamme de validité décrivant la conductivité électrique des mélanges binaires étudiés par Fellner <i>et al.</i> [79]. . . . .	32
Tableau 2.3	Propriétés structurales du système $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . $E_c$ énergie de cohésion, $a$ et $c$ paramètres de maille, $C_{11}$ à $C_{66}$ constantes élastiques. <sup>d</sup> [96], <sup>e</sup> [97]. ES+ [92], MEAM [98], ZWFN [99], RFMEAM+CTIP [100]. . . . .	38
Table 3.1	first and second cation (and metal) nearest neighbour distance for all (alkali metal)-(alkali halide) systems. $d_{met}^1$ and $d_{met}^2$ denote the first and second metal-metal nearest neighbours distances while $d_{cat}^1$ and $d_{cat}^2$ represents the cation-cations nearest neighbour distances. The nearest neighbours distances are experimental or simulated partial radial distribution functions listed as : <sup>a</sup> [109], <sup>b</sup> [110]), <sup>c</sup> [111], <sup>d</sup> [112]). For most bromide solutions, the second nearest neighbour cation-cation distance is not available in the literature, it is assumed to be twice the value of the first nearest neighbour distance and denoted by <sup>e</sup> . Both $T_C$ and $x_C$ are taken from experimental phase equilibria data : <sup>f</sup> [37], <sup>g</sup> [36], <sup>h</sup> [38], <sup>i</sup> [35] and <sup>j</sup> [39]. NA indicates that no phase equilibria data is available in the literature and — that the phase diagram of the corresponding system does not show a miscibility gap. The distances are expressed in Å and the temperature in K. . . . .	52
Table 3.2	Parameters describing the electrochemical potential model (Eq. 3.9) above the consolute temperature of monovalent (alkali metal)-(alkali halide) systems. . . . .	53
Table 3.3	Parameters describing the electrochemical potential model (Eq. 3.9) below the consolute temperature of monovalent (alkali metal)-(alkali halide) systems. Both $x^*$ and $x_S$ , used for the parametrization at the corresponding temperature, are taken from the phase equilibria data reported by Bredig and Bronstein [36]. . . . .	53
Table 3.4	Parameters describing $P_{1\rightarrow 2}$ the model of the probability of interaction between free electrons and the second cation and metal nearest neighbour (Eq. 3.8). . . . .	54

Table 3.5	Calculated parameters describing the electrochemical potential of Li-LiF, Na-NaF and K-KF for several temperature between the melting temperature of the molten salt and the consolute temperature of the binary system. Consolute temperatures are given in Table 3.1. The melting temperature of pure LiF is 1121 K, 1268 K for NaF and 1131 K for KF [113]. Both $x^*$ and $x_S$ are taken from experimental phase equilibria data : <sup>a</sup> [37], <sup>b</sup> [36], <sup>c</sup> [38]. . . . .	60
Table 3.6	Parameters describing the temperature dependence of the $\mu^*$ via Eq. 3.11 for Na based halide plus LiF and KF from $T_C$ to the salt melting temperature . . . . .	61
Table 3.7	Experimental electronic conductivity as a function of Na activity ( $a_{Na}$ ) as reported by Haarberg et al. [64] for a base cryolitic melts (NaF-AlF <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) saturated in alumina for different cryolitic ratios (CR) and temperatures. The corresponding equivalent Na mole fraction $x_{Na}^{eq}$ was calculated via the FactSage software and FThall database [113]. The electronic conductivity is expressed in $\Omega^{-1}.m^{-1}$ and the temperature in K. . . . .	63
Table 3.8	Electronic conductivity $\sigma_e$ and electronic transport number $t_e$ of different base cryolitic melts, i.e. NaF-AlF <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , containing 2.5 wt.% of alumina as a function of LiF and KF at 1273 K for different initial CRs (i.e without LiF or KF). The ionic conductivity is from the critical assessment reported by Hives et al. [82] and the electronic conductivity is calculated by the present model. The values of conductivity are expressed in $\Omega^{-1}.m^{-1}$ while the electronic transport numbers are given in %. LiF and KF are in wt.%. . . . .	65
Table 3.9	Table 3.8 continued. . . . .	66
Table S1.1	Electronic conductivity $\sigma_e$ and electronic transport number $t_e$ of different base cryolitic melts, i.e. NaF-AlF <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , containing 2.5 wt.% of alumina as a function of Li <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> and K <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> at 1273 K for different initial CRs (i.e without Li <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> or K <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> ). The ionic conductivity is from the critical assessment reported by Hives et al. [82] and the electronic conductivity is calculated by the present model. The values of conductivity are expressed in $\Omega^{-1}.m^{-1}$ while the electronic transport numbers are given in %. Li <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> and K <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> contents are in wt.%. . . . .	73
Table S1.2	Table S1.1 continued. . . . .	74

Tableau 4.1	Paramètres du potentiel 2NNMEAM + Qeq pour Al, O purs et le système binaire Al-O. i et j représentent Al et O, respectivement. Les paramètres pour l'oxygène pure sont issus de [125]. . . . .	84
Tableau 4.2	Paramètres de maille et constantes élastiques des polymorphes de $\text{Al}_2\text{O}_3$ calculés à partir du potentiel 2NNMEAM+Qeq, en comparaison avec des données expérimentales ( <sup>d</sup> [129], <sup>e</sup> [97]) et des calculs DFT. . . . .	85
Tableau 4.3	Nombres de coordination obtenus à partir du premier pic des RDF partielles de la liaison M-O (M = Ti, Si, Al) pour les composés $\text{TiO}_2$ , $\text{SiO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3$ en phase liquide. <sup>a</sup> [140], <sup>b</sup> [141], <sup>c</sup> [142]. . . . .	92

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Schéma d'une cellule d'électrolyse dans le procédé Hall-Héroult . . . .	2
Figure 1.2	Diagramme d'Ellingham des oxydes. La ligne rouge correspond à la réaction entre l'oxygène et l'aluminium, la ligne bleue à celle entre le carbone et l'oxygène et la ligne noire à l'isotherme à 1000°C. . . . .	4
Figure 1.3	Schéma du mécanisme de la 'back reaction' dans une cellule d'électrolyse du procédé Hall-Héroult. . . . .	6
Figure 2.1	Diagrammes de phases partielles des systèmes Li-LiF, Na-NaF et K-KF. Les valeurs expérimentales sont tirées de [37, 36, 38]. Les lignes ont été calculées avec FactSage (Voir matériel supplémentaire S1 de l'article). . . . .	13
Figure 2.2	Conductivité électrique des systèmes au sodium. Na-NaCl et Na-NaBr [52], Na-NaI [53]. . . . .	16
Figure 2.3	Conductivité électrique des systèmes au potassium. K-KCl et K-KBr [52], K-KI et K-KF [53]. . . . .	17
Figure 2.4	Conductivité électrique en fonction de la fraction molaire de potassium à 1093K. Comparaison entre les résultats de Bronstein (cercle) [52] et de Nattland [46] (carré) pour le système K-KCl. . . . .	18
Figure 2.5	Conductivité électrique en fonction de la fraction molaire de métal. Cs-CsCl et Cs-CsI à 923K [58], K-KBr à 1033K [52]. . . . .	19
Figure 2.6	Conductivité électronique des systèmes au sodium. Cercle : Na-NaCl à 1123K, plein Haarberg [59], vide Bronstein [52] ; Carré : Na-NaI à 1173K, plein Haarberg [60], vide Bronstein [53] ; triangle : Na-NaBr à 1073K, plein Haarberg [60], vide Bronstein [52]. . . . .	20
Figure 2.7	Appareil de mesure de la conductivité électrique des systèmes M-MX. Tiré de [52], reproduit avec permission. . . . .	21
Figure 2.8	Dessin schématique de la cellule utilisée dans les mesures de polarisation.	23
Figure 2.9	Schéma de la cellule de mesure de la conductivité électronique des systèmes au sodium pour des fraction molaire supérieures à 0.005. . .	24
Figure 2.10	Comparaison entre le modèle EMT et les données de Bronstein [53] pour le système K-KF. . . . .	25

- Figure 3.1 NaF-Na phase diagram : calculated binodal (solid line) compared to experimental data from Bredig and Bronstein [36] (solid circles). The dashed line represents the monotectic temperature 1263 K, very close to the pure NaF melting temperature of 1268 K. The consolute point is denoted by the set  $(x_c, T_c)$ . At temperature  $T_0$  below the liquidus temperature,  $x_S$  and  $x_M$  represent the composition of the binodal in the salt and metal rich side respectively. The hatched area represents the domain where the electrochemical potential is assumed to be common within a family of salt. . . . . 50
- Figure 3.2 Calculated electronic conductivity of the K-KF system as a function of K content at 1183 K in comparison with experimental data (solid square) reported by Bronstein et al. [53]. The upper figure (a) represents the electronic conductivity up to  $x_K = 0.15$ , where the solid line represents the predicted conductivity under the nearest neighbour (1NN) approximation of the electron mean free path and the dashed line with second nearest neighbour (2NN) approximation (see Eq. 3.6). The bottom figure (b) is a close-up representation of the electronic conductivity up to  $x_K = 0.06$  in comparison with the EMT model (dashed line). The error bars corresponds to 15 % of uncertainty. . . 56
- Figure 3.3 Calculated electronic conductivity of Na-NaCl (a), K-KCl (b), Cs-CsCl (c) and Na-NaBr as a function of metal content at different temperatures in comparison with experimental data (open symbols). The solid line represents the predicted conductivity under the nearest neighbour (1NN) approximation of the electron mean free path and the dashed line with second nearest neighbour (2NN) approximation, only for K-KCl and Cs-CsCl for which experimental data is available in a wide range of metal composition. The insight graph represents the electronic conductivity up to  $x_{met.} = 0.05$ . Experimental data are referenced as follows : Haarberg et al. (1987) [59], Bronstein et al.(1957) [52], Nattland et al.(1986) [46], Sotier et al.(1984) [58] and Haarberg et al.(1988) [60]. Note that only the electronic conductivity of Na-NaBr up to  $x_{Na} = 0.01$  (open up blue triangle) was measured by Haarberg [60] via the Wagner polarisation technique. All the other experimental data were obtained from the two and four electrodes technique. The error bars correspond to 15 % uncertainty for all systems. . . . . 57

Figure 3.4	Calculated electronic conductivity of K-KBr (a), Na-NaI (b), K-KI (c) and Cs-CsI as a function of metal content at different temperatures in comparison with experimental data (open symbols). The solid line represents the predicted conductivity under the nearest neighbour (1NN) approximation of the electron mean free path and the dashed line with second nearest neighbour (2NN) approximation. The insight graph represents the electronic conductivity up to $x_{met.} = 0.05$ . Experimental data are referenced as follows : Bronstein et al.(1957) [52], Sotier et al.(1984) [58], Bronstein et al.(1961) [53] and Haarberg et al.(1988) [60]. Note that only the electronic conductivity of Na-NaI up to $x_{Na} = 0.01$ (open up blue triangle) was measured by Haarberg [60] via the Wagner polarisation technique. All the other experimental data were obtained from the two and four electrodes technique. The error bars correspond to 15 % uncertainty for all systems. . . . .	58
Figure 3.5	Predicted vs. Experimental slope of the electronic conductivity versus composition at very low metal concentration, $(d\sigma/dx_{met})_{x \rightarrow 0}$ , for several temperatures. The error bars of the experimental slope correspond to a conservative value of 15%. The solid symbols represent the systems at the temperature below $T_C$ while the open symbols represent those above $T_C$ . . . . .	59
Figure 3.6	Predicted electronic conductivity of base cryolitic melts, NaF-AlF <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , saturated in alumina for 4 different CR and 3 different temperatures as a function of metal content in comparison with experimental data reported by Haarberg et al. [64] at the same temperature. The metal content is expressed as equivalent Na mole fraction ( $x_{Na}^{eq.}$ ). . .	64
Figure 3.7	Electronic conductivity of Li-LiF, Na-NaF and K-KF as a function of metal content at 1223 K and 1253 K (a) and at the consolute temperature and 30 K above (b). . . . .	68
Figure 3.8	Effect of addition of LiF and KF on the electronic and total conductivity of a standard electrolyte with a CR = 2.2 and 2.5 wt.% of alumina. . . . .	70

Figure S2.1	Calculated electronic conductivity of Na-NaCl (a), K-KCl (b), Cs-CsCl (c) and Na-NaBr as a function of metal content at different temperatures in comparison with experimental data (open symbols). The solid line represents the predicted conductivity under the nearest neighbour (1NN) approximation of the electron mean free path. Experimental data are referenced as follows : Haarberg et al. (1987) [59], Bronstein et al.(1957) [52], Nattland et al.(1986) [46], Sotier et al.(1984) [58] and Haarberg et al.(1988) [60]. Note that only the electronic conductivity of Na-NaBr up to $x_{Na} = 0.01$ (open up blue triangle) was measured by Haarberg [60] via the Wagner polarisation technique. All the other experimental data were obtained from the two and four electrodes technique. The error bars correspond to 15 % uncertainty for all systems .	75
Figure S2.2	Calculated electronic conductivity of K-KBr (a), Na-NaI (b), K-KI (c) and Cs-CsI as a function of metal content at different temperatures in comparison with experimental data (open symbols). The solid line represents the predicted conductivity under the nearest neighbour (1NN) approximation of the electron mean free path. Experimental data are referenced as follows : Bronstein et al.(1957) [52], Sotier et al.(1984) [58], Bronstein et al.(1961) [53] and Haarberg et al.(1988) [60]. Note that only the electronic conductivity of Na-NaI up to $x_{Na} = 0.01$ (open up blue triangle) was measured by Haarberg [60] via the Wagner polarisation technique. All the other experimental data were obtained from the two and four electrodes technique. The error bars correspond to 15 % uncertainty for all systems. . . . .	76
Figure 4.1	Schéma décrivant le principe de l'algorithme génétique. . . . .	81
Figure 4.2	Énergie interne de l'alumine $\alpha$ en fonction du volume. . . . .	86
Figure 4.3	Différence d'enthalpie en fonction de la température pour le composé $Al_2O_3$ . La courbe bleue représente le résultat obtenu par MD en utilisant le potentiel 2NNMEAM+Qeq. La courbe rouge est l'enthalpie optimisée par Calphad. . . . .	88
Figure 4.4	Coefficient de dilatation volumique en fonction de la température pour le composé $Al_2O_3$ . La courbe rouge représente le résultat obtenu par MD en utilisant le potentiel 2NNMEAM+Qeq. La courbe noire représente les valeurs expérimentales [138, 133]). L'encadré dans la figure montre les résultats au delà du point de fusion. . . . .	89



Figure 4.5	Fonctions de distributions radiales partielles pour le composé $\text{Al}_2\text{O}_3$ liquide. La courbe noire représente le résultat obtenu par MD proche de la température de fusion (2300K) en utilisant le potentiel 2NN-MEAM+Qeq. La courbe rouge en tiret représente les valeurs obtenues en MD par Landron <i>et al.</i> à partir du facteur de structure expérimental à 2500K [142]. (a) liaison Al-Al, (b) liaison Al-O et (c) liaison O-O. . . . .	91
Figure 4.6	Différence d'enthalpie de mélange en fonction de la fraction molaire de TiO pour le composé $\text{TiO}_2$ liquide à 2400 K. . . . .	94
Figure 4.7	Ratio de charge en fonction de la fraction molaire de AlO pour le composé $\text{Al}_2\text{O}_3$ liquide à 2500 K. . . . .	95
Figure A.1	Schéma décrivant la procédure d'optimisation des paramètres 2NN-MEAM+Qeq. . . . .	114
Figure B.1	Différence d'enthalpie en fonction de la température pour les systèmes (a) $\text{TiO}_2$ et (b) $\text{SiO}_2$ . La courbe bleue représente le résultat obtenu par MD en utilisant le potentiel 2NNMEAM+Qeq. La courbe rouge est l'enthalpie optimisée par Calphad. . . . .	115
Figure B.2	Coefficient de dilatation volumique en fonction de la température pour les systèmes (a) $\text{TiO}_2$ et (b) $\text{SiO}_2$ . La courbe rouge représente le résultat obtenu par MD en utilisant le potentiel 2NNMEAM+Qeq. La courbe noire représente les valeurs expérimentales ( $\text{TiO}_2$ [132, 133, 134] et $\text{SiO}_2$ [136, 137]. L'encadré dans la figure (a) montre les résultats au delà du point de fusion. . . . .	116
Figure C.1	Fonctions de distributions radiales partielles pour le composé $\text{SiO}_2$ liquide. La courbe noire représente le résultat obtenu par MD proche de la température de fusion (1800K) en utilisant le potentiel 2NN-MEAM+Qeq. La courbe rouge en tiret représente les valeurs obtenues en MD <i>ab initio</i> par Benoit <i>et al.</i> à 3500K [141]. (a) liaison Si-Si, (b) liaison Si-O et (c) liaison O-O. . . . .	117
Figure C.2	Fonctions de distributions radiales partielles pour le composé $\text{TiO}_2$ liquide. La courbe noire représente le résultat obtenu par MD proche de la température de fusion (2400K) en utilisant le potentiel 2NN-MEAM+Qeq. La courbe rouge en tiret représente les valeurs obtenues en MD par Hoang à 3500K [140]. (a) liaison Ti-Ti, (b) liaison Ti-O et (c) liaison O-O. . . . .	118
Figure D.1	Différence d'enthalpie de mélange en fonction de la fraction molaire de AlO pour le composé $\text{Al}_2\text{O}_3$ liquide à 2500 K. . . . .	119

Figure D.2	Ratio de charge en fonction de la fraction molaire de TiO pour le composé $\text{TiO}_2$ liquide à 2400 K. . . . .	119
------------	---	-----

**LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS**

2NNMEAM+Qeq	Second Nearest Neighbor Modified Embedded Atom Method
CR	Ratio cryolitique
CE	Efficacité de courant
ESR	Résonance magnétique électronique
EMT	Théorie du milieu effectif
BWR	Ratio cryolitique massique
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
RPM	Modèle de phase aléatoire
EAM	Embedded Atom Method
MEAM	Modified Embedded Atom Method
FCC	Cubique faces centrées
CTIP	Potentiel ionique de transfert de charge
RFMEAM	Reference Free Modified Embedded Atom Method
RDF	Fonction de distribution radiale
MD	Dynamique moléculaire
MSD	Déplacement au carré moyen
DAC	Distance anode-cathode

**LISTE DES ANNEXES**

Annexe A	Procédure d'optimisation des paramètres 2NNMEAM+Q <sub>eq</sub> . . . . .	114
Annexe B	Enthalpie et coefficient de dilatation volumique . . . . .	115
Annexe C	Fonction de distribution radiale partielle . . . . .	117
Annexe D	Dissolution du métal dans son oxide . . . . .	119

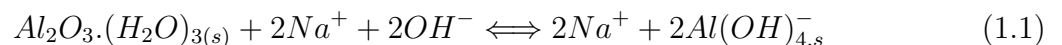
## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'aluminium est le métal le plus utilisé sur Terre après le fer. Ceci peut s'expliquer par ses nombreuses propriétés physico-chimiques, telles que sa bonne conductivité (thermique et électrique), sa faible densité (environ  $2.7\text{g/cm}^3$ ), sa forte résistance (aussi résistant que l'acier), sa ductilité et malléabilité à basse température, sa résistance à la corrosion [1] ainsi que sa recyclabilité. De plus, c'est l'élément métallique le plus abondant dans la croûte terrestre (à hauteur de 8% poids [2]), présent sous forme de minerai, telle que la bauxite. Ces propriétés en font un métal de choix dans de nombreux domaines tels que les transports, pour remplacer les pièces en acier car l'aluminium est plus léger, l'industrie électrique, car il permet le transport d'électricité à haute tension sur de grandes distances ou encore les emballages pour les industries agro-alimentaires et pharmaceutiques. De ce fait, la demande mondiale en aluminium de première fusion ne cesse d'augmenter, surtout dans les pays émergents, dont principalement la Chine [3]. La production mondiale a donc elle aussi augmenté en conséquence (60 millions de tonnes en 2017, soit 1.5 fois plus qu'en 2008) [3]. C'est la Chine qui détient plus de 50% de la production mondiale, suivie par la Russie et le Canada, qui produisent près de 3 millions de tonnes d'aluminium de première fusion par an [3]. C'est le Québec qui produit la majorité de l'aluminium au Canada, 9 des 10 alumineries existant au Canada se trouvent dans cette province [3].

### 1.1 Production de l'aluminium

#### 1.1.1 Procédé Bayer

L'aluminium n'existe pas à l'état pur dans la nature. On peut le trouver sous différentes formes de minerais, dont la plus intéressante économiquement est la bauxite, même si cette tendance tend à diminuer dû à sa forte exploitation. Avant l'utilisation des procédés Bayer et Hall-Héroult pour la production de l'aluminium, celui-ci était obtenu à partir de la réduction du chlorure d'aluminium par du sodium ou du potassium [4]. Cependant, cette méthode coûteuse a été remplacée par un procédé découvert par Karl-Joseph Bayer en 1888 permettant d'extraire de la bauxite l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), le précurseur de l'aluminium dans le procédé Hall-Héroult [5]. La bauxite broyée est dissoute dans une solution concentrée de soude à  $270^\circ\text{C}$ . À cette température, la soude va dissoudre l'alumine, alors que les autres impuretés resteront insolubles et seront filtrées par la suite.



La gibbsite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{3(s)}$ ) est ensuite précipitée en effectuant la réaction inverse de la réaction 1.1 à basse température. L'alumine est finalement obtenue en calcinant la gibbsite à 900-1200°C.

### 1.1.2 Procédé Hall-Héroult

Le procédé Hall-Héroult a été mis au point simultanément par deux personnes en 1886, Paul-Louis-Toussaint Héroult en France et Charles Martin Hall aux États-Unis[6]. C'est un procédé électrolytique dans lequel l'alumine solide provenant du procédé Bayer est dissoute dans un bain de cryolithe fondue ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Cette cryolithe, à sa température de fusion ( $\approx 1000^\circ\text{C}$ ), permet de solubiliser une quantité d'alumine élevée ( $\approx 12\%$  poids). Le ratio cryolithique (CR) peut être obtenu en calculant le ratio  $\text{NaF}/\text{AlF}_3$  ( $\text{CR}=3$  pour la cryolithe pur). En plus de la cryolithe, les bains modernes contiennent un excès d' $\text{AlF}_3$  (6 à 13% poids), du  $\text{CaF}_2$  (4 à 6% poids) et de l'alumine (2 à 4% poids). D'autres additifs peuvent être ajoutés au bain comme du  $\text{LiF}$  ou du  $\text{MgF}_2$ . Ceci permet de modifier les propriétés de l'électrolyte (température de fusion, densité, conductivité électrique). Dans ces cas, la quantité d' $\text{AlF}_3$  sera réduite ( $< 6\%$ ). Le CR en sera aussi réduit (entre 2 et 3). Typiquement, l'ajout d'additif permet d'opérer les cellules d'électrolyse entre 940 et 970°C [7].

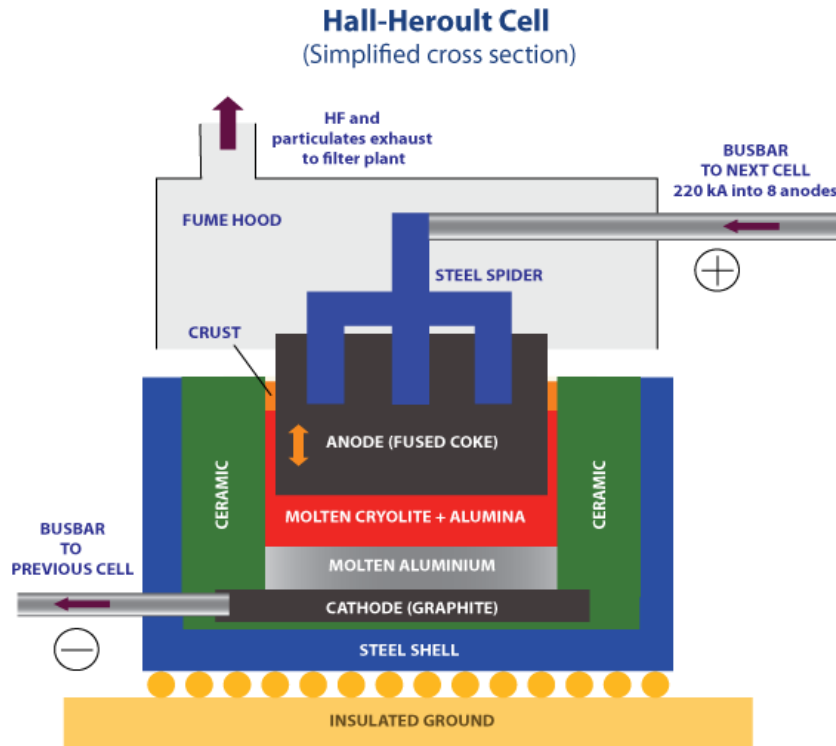
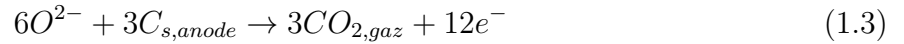


Figure 1.1 Schéma d'une cellule d'électrolyse dans le procédé Hall-Héroult

Le schéma d'une cellule typique d'électrolyse est présenté en Figure 1.1. La cellule est contenue dans une coque en acier. Le revêtement cathodique est composé de carbone graphitique. Celle-ci étant supposée inerte, le graphite doit être suffisamment stable pour avoir une durée de vie la plus longue possible afin d'amoindrir les coûts de maintenance des cellules. Elle va aussi permettre le transport du courant électrique du métal en fusion qui y est déposé. Des barres en acier y sont insérées pour collecter le courant. La réaction qui se passe à la cathode est la suivante :

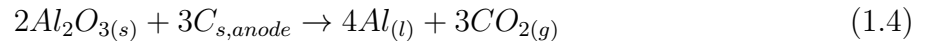


Afin que la cellule soit isolée thermiquement, une couche de matériaux réfractaires et isolants se trouve sous la cathode ainsi que sur les parois latérales. Le bain cryolithique étant un solvant universel, la cellule fonctionne en auto-créuset, c'est-à-dire que les flux de chaleur dans la cellule sont contrôlés pour que la cryolithe se solidifie aux parois pour ainsi contenir le bain. L'anode est une anode consommable en carbone. Elle va réagir avec l'oxygène de l'alumine pour former du  $CO_2$  :



Il existe 2 types de technologie pour les anodes : les anodes précuites et les anodes de Soderberg [8]. Elles sont composées d'agréats de coke de pétrole calcinés et de brai de goudron (liant). Pour les anodes précuites, ce mélange est moulé en blocs qui sont ensuite cuits dans des fours vers  $1100^{\circ}C$ . Une tige en acier y est insérée pour soutenir l'anode et conduire le courant électrique. Les anodes Soderberg sont auto-cuisantes. La pâte est ajoutée en continu sous forme de brique et va se solidifier grâce à la chaleur générée par la cellule [7]. Au dessus des anodes, un matériau de couverture est formé à partir de poudre d'alumine et de bain concassé afin d'isoler thermiquement le procédé.

La réaction totale du procédé est :



Cependant cette réaction n'est pas favorisée thermodynamiquement. On peut voir sur le diagramme d'Ellingham (Figure 1.2) qu'il faudrait une température supérieure à  $2000^{\circ}C$  pour que la réaction se produise, la différence d'énergie de Gibbs à la température de fusion du bain cryolithique étant positive.

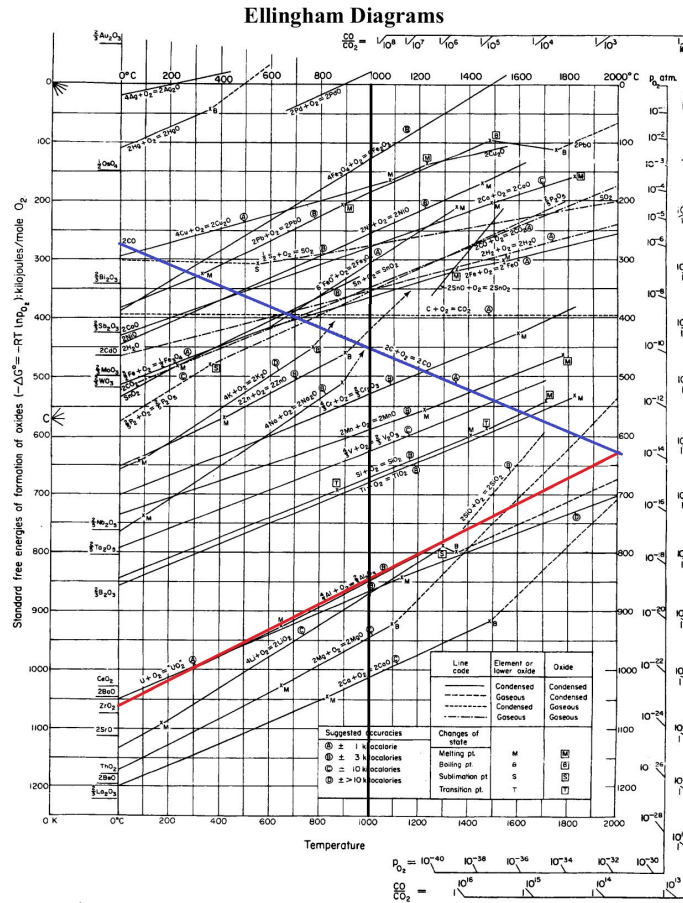


Figure 1.2 Diagramme d'Ellingham des oxydes. La ligne rouge correspond à la réaction entre l'oxygène et l'aluminium, la ligne bleue à celle entre le carbone et l'oxygène et la ligne noire à l'isotherme à 1000°C.

Il est très coûteux et très difficile industriellement d'atteindre une température aussi élevée, c'est pourquoi une différence de potentiel électrique est imposée entre l'anode et la cathode pour que la réduction de l'alumine par le carbone se fasse. Un minimum de 1.2V est nécessaire, mais pratiquement la résistance électrique du bain et des conducteurs imposent une différence de potentiel d'au moins 3.5V.

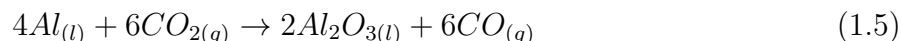


## 1.2 Éléments de la problématique

### 1.2.1 Efficacité de courant

L'efficacité de courant (CE) est décrite comme étant le rapport entre la masse d'aluminium produite à la cathode et la masse théorique déposable calculée par la loi de Faraday [9], ce qui correspond au rapport entre le courant électrique utilisé pour la production de l'aluminium et le courant électrique total du procédé. Le CE maximal atteignable avec les équipements actuels est 96% [10]. Une CE inférieure à 100% induit donc un apport d'énergie supplémentaire à la cellule d'électrolyse pour compenser la perte de CE.

Plusieurs aspects sont à prendre en considération quant à la perte de CE lors de l'électrolyse. La plus importante est la réaction de réoxydation du métal aussi appelé 'back reaction' :



Cette réaction consomme le métal produit en reformant l'alumine, qui va donc nécessiter une consommation d'énergie et d'anode supplémentaire pour reformer le métal. Le mécanisme de la 'back reaction' est le suivant [11] :

- Une très faible quantité de l'aluminium liquide déposé à la cathode ( $\approx 0.1\%$  masse) va diffuser dans le bain
- En parallèle, une faible quantité du  $CO_2$  formé à l'anode va aussi diffuser dans le bain
- Ces deux composés qui ont diffusé vont pouvoir réagir ensemble selon l'Équation 1.5

La Figure 1.3 montre le mécanisme de la 'back reaction' décrit ci-dessus.

Réduire le transfert de masse de l'aluminium vers de le bain cryolithique permet de minimiser l'importance de la 'back reaction'. Pour se faire, il est possible de travailler sur plusieurs facteurs [8] :

- Réduire la solubilité de l'aluminium en réduisant la température ou en augmentant l'acidité du bain
- Réduire l'aire d'interface entre le métal et le bain
- Augmenter la viscosité de l'électrolyte
- Augmenter la distance anode-cathode (DAC), afin d'augmenter l'espace entre la zone de dissolution du métal dans le bain et la zone de dissolution du  $CO_2$  dans le bain

L'ajout d'additifs dans le bain cryolithique permet de jouer sur certains de ces facteurs [8], comme par exemple l'ajout de LiF qui permet de réduire la solubilité de l'aluminium dans le bain et qui va augmenter la conductivité électrique du bain. Il est nécessaire alors d'augmenter

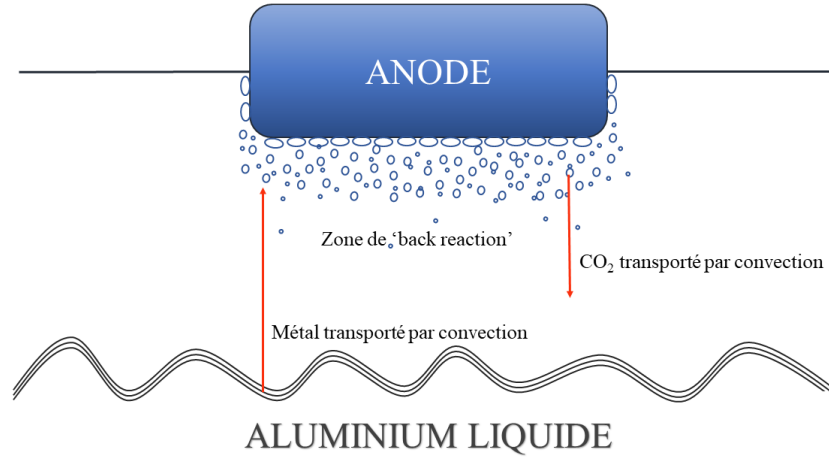
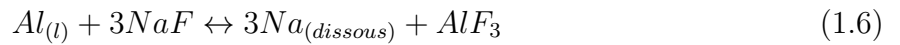


Figure 1.3 Schéma du mécanisme de la 'back reaction' dans une cellule d'électrolyse du procédé Hall-Héroult.

la DAC pour garder un voltage de la cellule constant.

En plus de la 'back reaction', d'autres phénomènes peuvent induire une baisse de la CE, telle qu'une agitation vigoureuse, qui va provoquer la formation de vagues métalliques qui peuvent rentrer en contact direct avec les anodes et induire un passage direct du courant ou encore, dans une moindre mesure, la réaction entre le NaF et l'aluminium à l'interface bain-métal [12] :



De même que dans la 'back reaction', une petite quantité d'aluminium est consommée dans cette réaction, et induit donc une consommation d'énergie supplémentaire. De plus, la présence de sodium dissout dans l'aluminium, même de quelques ppm, va être problématique pour les propriétés de ce dernier. Cependant, il a été montré que la présence de sodium dans le métal liquide est fortement lié à la CE [13]. Ce sodium, qui peut se dissoudre dans le bain cryolithique à l'interface bain-métal, va induire un changement de la conductivité électrique de la cellule, ainsi que modifier le profil de concentration dans la couche limite de diffusion. En effet, à l'interface bain-métal, il y a très peu de convection. Il existe une fine couche, appelée couche limite de diffusion, dans laquelle 100% du transport des espèces est effectué par diffusion. Ce phénomène induit un profil de concentration des différentes espèces [14], qui sera modifié par la présence de métal dissout. Une telle modification peut faire tomber le système sous la température du liquidus du bain cryolithique, et ainsi entraîner une cristallisation de

ce dernier à l'interface bain-métal.

De la même manière que le sodium, l'ajout d'additif tels que LiF et KF pour améliorer le CE du système va induire une dissolution du lithium et du potassium dans le bain et modifier la conductivité de la cellule ainsi que le profil de concentration dans la couche limite de diffusion. Avoir une connaissance de la conductivité électrique pour une composition de bain donnée permettrait donc d'aider à améliorer le CE du procédé.

### 1.2.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique caractérise la capacité d'une solution à conduire la charge électrique. Afin de pouvoir porter le courant, la solution doit contenir des particules chargées ou des ions. La majorité du temps, la conductivité est mesurée en solution aqueuse, les ions conduisant l'électricité étant issus d'une dissolution d'un électrolyte dans l'eau. Les sels, les acides et les bases peuvent donc conduire l'électricité. On parle alors de conductivité ionique. Lorsque une particule métallique est dissoute dans une solution, ce sont ses électrons, chargés négativement, qui vont conduire le courant. On parle dans ce cas de conductivité électronique. Dans le cas des systèmes métal-sel fondu qui seront étudiés dans ce projet, les deux types de conductivité sont présentes. La conductivité électrique totale est donc :

$$\sigma_{tot} = \sigma_{ion} + \sigma_{elec} \quad (1.7)$$

La conductivité n'est pas spécifique. On ne peut pas faire de distinction entre la part dû aux électrons et celle dû aux ions. Seule la conductivité totale peut être mesurée. Il existe deux types de mesure de la conductivité : la mesure par contact et la mesure par induction. Le choix du type de mesure dépend de la solution. Si la conductivité est élevée, le liquide est corrosif et qu'il y a présence de solides en suspension, la mesure par induction sera utilisée.

Le capteur de conductivité par contact consiste en deux ou plus électrodes métalliques, typiquement en acier inoxydable ou titane, ou encore en graphite, plongées dans la solution électrolytique. Une faible tension alternative est ensuite appliquée aux bornes des électrodes, formant un champ électrique dans lequel les particules chargées vont se déplacer et produire un courant. Ce courant sera ensuite mesuré pour calculer la résistance de la solution grâce à la loi d'Ohm (résistance = tension/courant). La conductance de la solution est la réciproque de la résistance. Pour obtenir la conductivité, il suffit de diviser la conductance par la constante de la cellule  $k$ . Cette constante dépend seulement de la géométrie de la cellule, tel que  $k = S/l$ , avec  $S$  la surface d'une électrode et  $l$  la distance qui sépare les électrodes.

Le capteur de conductivité par induction consiste en deux bobines de forme toroïdales en-

roulées dans un plastique résistant à la corrosion. Le capteur est immergé dans la solution. Une tension alternative est appliquée à l'une des bobines, ce qui va induire un mouvement des particules chargées à travers le capteur. Ceci crée un courant qui sera mesuré par la deuxième bobine. On obtient ensuite la conductivité de la même manière que pour la mesure par contact.

Dans le cas des systèmes M-MX, la mesure de la conductivité électrique est rendue complexe dû à la présence des métaux alcalins. En effet, ceux-ci sont très réactifs et volatiles à haute température [15] car les oxydes formés avec l'oxygène de l'air sont stables thermodynamiquement jusqu'à de très hautes températures, cela nécessite donc l'utilisation d'appareils plus complexes. C'est une des raisons pour lesquelles il n'existe que peu de données expérimentales sur la conductivité électrique de ces systèmes. L'utilisation de simulations numériques comme outils pour le calcul de la conductivité électrique peut être un moyen de s'affranchir des difficultés expérimentales. La conductivité est une propriété de transport, il est possible d'utiliser la relation de Green-Kubo pour la calculer [16, 17]. Cette méthode peut être utilisée avec la dynamique moléculaire pour calculer le coefficient de transport de mélanges [18].

### 1.2.3 Dynamique moléculaire

C'est grâce à l'apparition des premiers ordinateurs que la dynamique moléculaire a pu se développer [19]. Les premières simulations ont été effectuées par Rahman en 1964 pour simuler de l'argon liquide [20]. La dynamique moléculaire est une technique de simulation numérique qui consiste en la mise en mouvement de particules ou molécules dans un environnement donné au cours du temps. Ce mouvement est décrit par la mécanique newtonienne :

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} \quad (1.8)$$

avec  $\vec{F}_i$ ,  $m_i$ ,  $\vec{a}_i$ ,  $\vec{r}_i$  respectivement le vecteur force, la masse, le vecteur accélération et le vecteur position de l'atome  $i$ . En connaissant la vitesse et la position de chaque particule dans le temps, il est possible de calculer des données macroscopiques telles que la température et l'énergie cinétique :

$$E_c = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (1.9)$$

Cette énergie cinétique permet ensuite de calculer la température (en Kelvins) :

$$T = \frac{2E_c}{k_B 3N} \quad (1.10)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $3N$  le nombre de degrés de liberté d'un système de  $N$  particules sans contrainte.

La partie la plus importante de la dynamique moléculaire est le calcul des forces d'interaction entre les particules. Elles sont déterminées par le gradient de la fonction potentielle :

$$\vec{F}_i = -\nabla_i E_p(\vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.11)$$

On parle de dynamique moléculaire *ab initio* lorsque le potentiel est calculé à partir des lois de la mécanique quantique, et de dynamique moléculaire classique lorsque le potentiel est fixé empiriquement. Pour la suite il sera uniquement question de dynamique moléculaire classique car elle permet d'effectuer des simulations avec plus d'atomes. En général, pour des systèmes denses à interaction à deux corps, l'énergie potentielle est approximée par une somme de potentiels de paires :

$$E_p(\vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} V(r_{ij}) \quad (1.12)$$

Le potentiel le plus couramment utilisé dû à sa simplicité d'implémentation est le potentiel de Lennard-Jones [21] :

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.13)$$

$\epsilon$  est la profondeur du puits de potentiel, et  $\sigma$  la distance à laquelle le potentiel est égal à zéro. Le terme en  $r^{12}$  est le terme de répulsion à courte distance, tandis que le terme en  $r^6$  est le terme d'attraction à longue distance. Ce potentiel est très performant pour décrire les liquides, mais aussi les métaux denses. Il existe de nombreux autres potentiels à interaction à deux corps, tels que les potentiels de Morse [22], de Buckingham [23] ou de Ziegler-Biersach-Littmark [24], et d'autres plus complexes à interaction à n-corps, tels que le potentiel de Stillinger et Weber [25], les potentiels de Tersoff-Brenner [26, 27] ou encore la méthode de l'atome intégré (EAM) [28]. Un potentiel dérivé de ce dernier sera utilisé par la suite.

Il existe de nombreux algorithmes d'intégration qui permettent de résoudre les équations du mouvement (Équation 1.8) à chaque pas de temps  $\Delta t$  (Euler [29], Runge-Kutta [30], et les 3 algorithmes de Verlet : Verlet simple [31], 'leapfrog' Verlet [32] et 'velocity' Verlet [33]). Un

bon algorithme d'intégration doit pouvoir donner une bonne approximation des équations différentielles sur une période courte, tout en assurant une conservation de l'énergie totale et du moment du système sur une période longue. L'algorithme le plus utilisé est le 'velocity' Verlet dû à sa simplicité et à sa stabilité pour des temps longs. Connaissant les positions  $r_i$ , les vitesses  $v_i$  et les accélérations  $a_i$  à un temps  $t$ , on calcule dans un premier temps les vitesses à un demi pas de temps  $t+dt/2$ . Les positions au temps  $t+dt$  sont ensuite calculées, ainsi que les forces et les accélérations à  $t+dt$  à partir des nouvelles positions. Enfin les vitesses à  $t+dt$  sont déduites :

$$\begin{aligned}
1. \quad & v(t + \frac{dt}{2}) = v(t) + a(t)\frac{dt}{2} \\
2. \quad & r(t + dt) = r(t) + v(t + \frac{dt}{2})dt \\
3. \quad & a(t + dt) = \frac{F(t + dt)}{m} \\
4. \quad & v(t + dt) = v(t + \frac{dt}{2}) + a(t + dt)\frac{dt}{2}
\end{aligned} \tag{1.14}$$

L'étape la plus longue est le calcul des forces à chaque pas de temps à l'aide du potentiel. Il est donc important, lors du développement d'un potentiel, de faire un compromis entre la précision désirée et le temps de simulation.

### 1.3 Objectifs de recherche

La production d'aluminium a continué d'augmenter au fil des ans, tout comme l'ampérage requis pour cette production. Cette augmentation va de paire avec une augmentation de l'efficacité de courant, ce qui va induire une diminution de la consommation en énergie des cellules électrolytiques. Cela s'inscrit parfaitement dans le contexte actuel de réchauffement climatique. Un moyen d'atteindre cet objectif est d'optimiser la composition des bains cryolithiques du procédé Hall-Héroult afin d'augmenter sa conductivité électrique. Dans les bains standards, la majorité de la charge électrique est portée par les ions  $\text{Na}^+$  [34]. L'ajout d'additifs tels que  $\text{LiF}$ ,  $\text{KF}$  ou  $\text{CaF}_2$  va aussi apporter des cations qui vont contribuer au transport du courant ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ). La présence de métal dissout dans le bain a aussi son rôle à jouer. Les électrons étant plus mobiles que les ions, une petite quantité de métal a la possibilité d'augmenter la conductivité électrique de manière significative en y introduisant une contribution électronique, ce qui est dommageable pour l'efficacité de courant. Cependant, il n'existe que très peu de données sur la conductivité électronique des systèmes M-MX ( $M =$

métal alcalin et  $X = \text{halogène}$ ), ainsi que des bains cryolithiques. Il existe plusieurs solutions envisageables pour pallier à ce problème. La première solution envisagée dans ce projet est de proposer un modèle théorique permettant de prédire la conductivité électronique des bains cryolithiques. La deuxième solution proposée dans ce travail est l'utilisation de simulations numériques de dynamique moléculaire afin d'estimer des données. Ceci se fera grâce à notre partenariat avec un membre de l'équipe de Byeong-Jo Lee en Corée du Sud, qui a développé un potentiel interatomique mixte. L'objectif de cette seconde partie est de réussir à simuler l'alumine liquide en dynamique moléculaire.

#### 1.4 Plan du mémoire

Pour répondre aux objectifs, nous allons dans une première partie, à l'aide d'un premier article soumis, proposer un modèle physique et extrapolable pour la conductivité des systèmes métal-sel fondu. Il sera basé sur le modèle du libre parcours moyen de l'électron et l'approximation de Boltzmann. Les conductivités obtenues seront comparées aux valeurs expérimentales existantes pour s'assurer de sa bonne précision. Il sera ensuite extrapolé pour prédire la conductivité des bains cryolithiques. Les cas étudiés seront les bains standards à base de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , ainsi que ceux avec ajout de  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  et  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ . Dans une seconde partie, l'utilisation de la dynamique moléculaire pour l'étude des propriétés des systèmes métal-oxyde, en particulier  $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , sera proposé. Dans un premier temps les paramètres du potentiels seront optimisés pour  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corindon) et les valeurs des constantes élastiques et paramètres de maille calculés pour plusieurs de ses polymorphes et comparés aux données expérimentales. Les propriétés de la phase liquide et l'effet de l'ajout de métal dissout seront ensuite étudiés. S'en suivra une troisième partie sur une discussion générale sur l'ensemble du travail effectué. Finalement une conclusion et des perspectives pour la suite des travaux.

## CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

### 2.1 Systèmes métal-sel fondu

Les systèmes métal/sel fondu sont particulièrement intéressants dû à leurs propriétés complexes. En effet, dépendamment de la quantité de métal, il existe trois cas de figure :

- Le système contient très peu de métal, il peut être assimilé à un semi-conducteur ou le métal jouera le rôle de dopant.
- Le système est très pauvre en sel, et est considéré comme un système métallique pur.
- Le système est dans un état intermédiaire, là où une transition métal-non métal existe.

Dans le cadre de ce mémoire, seulement deux cas sur les trois seront étudiés : le cas du système semi-conducteur et le cas du système intermédiaire. Le cas de figure où le système est considéré comme métallique ne sera pas étudié car on travaille sur des systèmes avec une faible quantité de métal. Plus spécifiquement, il sera question ici des systèmes M-MX, M désignant un métal alcalin et MX son sel halogéné ( $X = F, Cl, Br, I$ ).

#### 2.1.1 Diagrammes de phases

Bredig *et al.* ont étudiés les diagrammes de phases d'une grande partie des systèmes M-MX [35, 36, 37, 38, 39]. Ce sont des diagrammes de phases assez simples, avec le métal alcalin et le sel halogéné comme composants. La gamme de températures d'intérêt est proche du point de fusion des sels et au-delà. Le point de fusion des métaux alcalins est quant à lui beaucoup plus bas que celui des sels. Dans la plupart des systèmes M-MX, il existe un point monotectique proche du point de fusion du sel (on peut dire que le point de fusion du sel est baissé par l'ajout de métal jusqu'à arriver à la température et composition du point monotectique). S'en suit une lacune de miscibilité, où coexistent deux phases liquides, une plus riche en sel et l'autre plus riche en métal. Plus la température augmente, plus la composition des deux phases va se rapprocher l'une de l'autre jusqu'à devenir égale à la température de consolute  $T_c$ . Au-delà de cette température, seulement une seule phase liquide existe.

Le diagramme de phase du sodium et potassium avec leurs sels de fluorure, chlorure, bromure et iodure sont connus, alors que dans le cas du lithium, seul le diagramme avec son sel de fluorure est connu. Pour ces systèmes, leurs températures du point de consolute sont très différentes dépendamment du métal alcalin et représentent une bonne mesure de leur miscibilité relative. La température de consolute la plus élevée est de 1330°C et est celle du système Li-LiF. Il s'ensuit les systèmes au sodium de 1028 à 1180°C, et les systèmes au



potassium de 717 à 904°C. La gamme de température des lacunes de miscibilité est de 530°C pour le système Li-LiF, de 200 à 400°C pour les systèmes au sodium et seulement de 20 à 60°C pour les systèmes au potassium (voir Figure 2.1 pour les systèmes fluorure). À noter que la température de fusion du sel, ainsi que la taille de la lacune de miscibilité diminuent en fonction de la taille du cation.

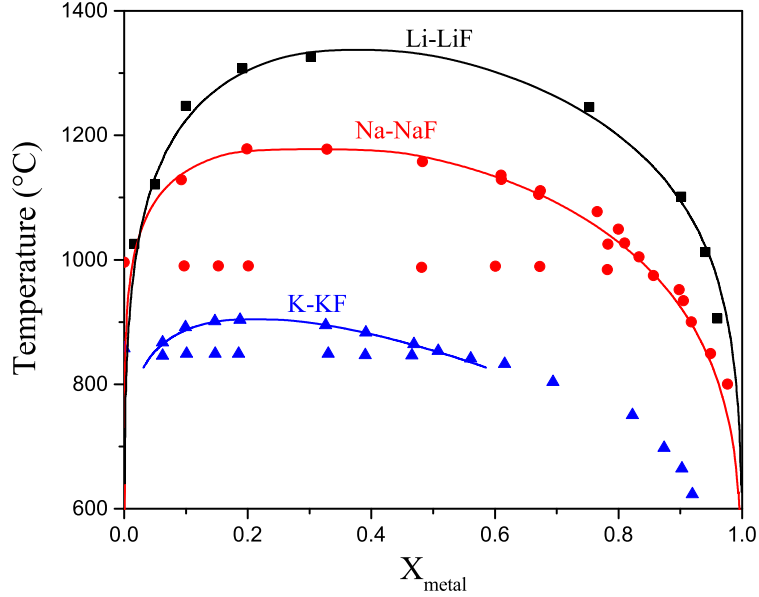


Figure 2.1 Diagrammes de phases partiels des systèmes Li-LiF, Na-NaF et K-KF. Les valeurs expérimentales sont tirées de [37, 36, 38]. Les lignes ont été calculées avec FactSage (Voir matériel supplémentaire S1 de l'article).

Les fractions molaires de métal sont toutes calculées en fonction du nombre de moles de métal et de sel selon :

$$x_{metal} = \frac{n_M}{n_M + n_{MX}} \quad (2.1)$$

Les systèmes Cs-CsX sont qualitativement différents des autres systèmes M-MX, en cela que sa lacune de miscibilité est métastable [38]. La courbe du liquidus décroît sans discontinuité du point de fusion du sel à celui du métal. Dans le cas des systèmes au rubidium, un comportement intermédiaire entre les systèmes au potassium et au césium est observé [39]. La gamme de température de la lacune de miscibilité est inférieure à 20°C pour les systèmes au fluorure, chlorure et iodure, et est inexistante pour le système au bromure.

En plus de la valeur minimale de température de miscibilité complète, la composition au point de consolute  $x_c$  est intéressante car elle pourrait être liée à la transition métal-non

métal des systèmes M-MX.

### 2.1.2 Transition métal-non métal

La corrélation entre le changement de structure électronique et les transitions de phases thermodynamiques (par exemple la séparation de phase liquide-liquide ou liquide-gaz) a été étudiée par de nombreux auteurs [40, 41, 42]. Dans le cas du système métal-ammoniaque par exemple, les données expérimentales sur les propriétés électroniques montrent que le changement de structure électronique apparaît à une composition proche de  $x_c$  pour des températures proche de  $T_c$  [42]. Dans le cas des systèmes M-MX, la situation est moins claire. Des recherches sur la dépendance en concentration de la susceptibilité magnétique [43], l'indice de refraction dans le spectre visible [44] et les propriétés de résonance magnétique nucléaire (RMN) [45] montrent que la transition métal-non métal se situe bien en dessous de  $x_c$ . Dans le cas des systèmes Cs-CsX qui n'ont pas de lacune de miscibilité, Warren *et al.* suggèrent que la transition électronique s'effectue dans la gamme  $0.05 \leq x \leq 0.2$  [45].

Nattland *et al.* ont étudié le comportement de la conductivité électrique en fonction de la température du système K-KCl, et plus précisément la dépendance en concentration (de métal dans la solution) du coefficient de température  $\partial \ln \sigma / \partial T$  [46]. Il est observé que le coefficient change de signe proche de  $x = 0.23$ . Cette observation exprime une séparation entre les régimes de transport métallique et non métallique. D'après la théorie des métaux liquides de Faber-Ziman [47], le transport d'électrons quasiment libres est caractérisé par une valeur négative de  $\partial \ln \sigma / \partial T$  alors que le transport thermiquement activé est signalé par un coefficient positif. On peut en conclure que au dessus de  $x \approx 0.2$ , la délocalisation des états électroniques est terminée. De plus, la conductivité électrique mesurée à  $x=0.2$  est de  $150 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , valeur proche de la conductivité métallique minimale de Mott [48] calculée comme :

$$\sigma_{min} = \frac{0.02e^2}{a\hbar} \quad (2.2)$$

avec  $a$  la distance moyenne interatomique et  $\hbar$  la constante de Planck réduite.

Des prédictions théoriques peuvent être mises en relation avec les résultats présentés ci-dessus. Senatore et Tosi ont décrit le problème de transition métal-non métal en considérant le problème de volume de percolation [49], et ont calculé pour le système K-KCl un seuil critique de percolation à  $x = 0.2$ . Morgan *et al.* ont montré que la localisation des électrons devrait être fixée à  $x = 0.15$  en utilisant la théorie de la dispersion ' $2k_F$ ' [50]. Enfin, en utilisant la dynamique moléculaire *ab initio*, Silvestrelli *et al.* ont estimé une transition métal/non métal

dans la gamme  $0.11 < x < 0.2$ . Ces différents résultats aboutissent à des valeurs similaires pour la transition métal-non métal, qui peut être approximée à  $x \approx 0.5x_c$  pour  $T \geq T_c$ .

Dans le cas des systèmes à  $T < T_c$ , la présence de la lacune de miscibilité complique les choses. Nachtrieb *et al.* ont effectués des mesures de résonance magnétique électronique (ESR) sur des solutions de Na-NaCl, qui permettent d'avoir des informations sur les interactions des électrons avec leur environnement [51]. En assumant que l'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction est une fonction linéaire de la concentration d'électrons, et que l'électron est piégé dans un 'F-centers' (lacune anionique), ils montrent que la différence d'énergie atteint zéro lorsque  $x_{Na} = 0.0297$  à 1108°K, ce qui correspond exactement à la solubilité du sodium dans le chlorure de sodium à cette température mesurée par Bredig *et al.* [36]. Ceci impliquera donc que la transition non métal à métal des systèmes M-MX en dessous de  $T_c$  aurait lieu au niveau de la ligne du diagramme de phase qui délimite la lacune de miscibilité dans la région riche en sel.

### 2.1.3 Conductivité électronique

Seulement peu d'auteurs ont étudié expérimentalement la conductivité électrique des systèmes M-MX. Les premiers à travailler sur le sujet ont été Bronstein et Bredig. Ils ont étudié sept systèmes : K-KCl, Na-NaCl, K-KBr, Na-NaBr [52], K-KI, Na-NaI et K-KF [53]. La mesure a été effectuée avec un capteur de conductivité par contact. La cellule contenant la solution est faite d'un unique cristal en saphir  $Al_2O_3$ , car le matériau habituellement utilisé, le quartz, est fortement attaqué par les métaux alcalins à haute température. Dans le cas du système K-KF, la cellule est fabriquée à partir d'un unique cristal d'oxyde de magnésium, inerte aux sels fondus fluorés.

Le point commun observé de ces différents systèmes est l'augmentation de la conductivité avec l'addition de métal, ce qui les distingue des systèmes Cd-CdCl<sub>2</sub> [54] et Bi-BiCl<sub>3</sub> [55] étudiés auparavant, qui voient leur conductivité diminuer avec l'ajout de métal. Cependant, cette augmentation varie fortement en fonction du système. Dans le cas des systèmes au sodium, l'augmentation rapide initial de la conductivité est ralentie, puis est accélérée jusqu'à la limite de solubilité dans les cas où la température est assez élevée (voir Figure 2.2). Pour les systèmes au potassium, une augmentation monotone est constatée en augmentant la concentration de métal dans le sel fondu. Le système K-KF se distingue des autres par une augmentation initiale plus ralentie (voir Figure 2.3).

Bronstein et Bredig ont défini une conductivité équivalente apparente  $\Lambda_M$  du métal dissous

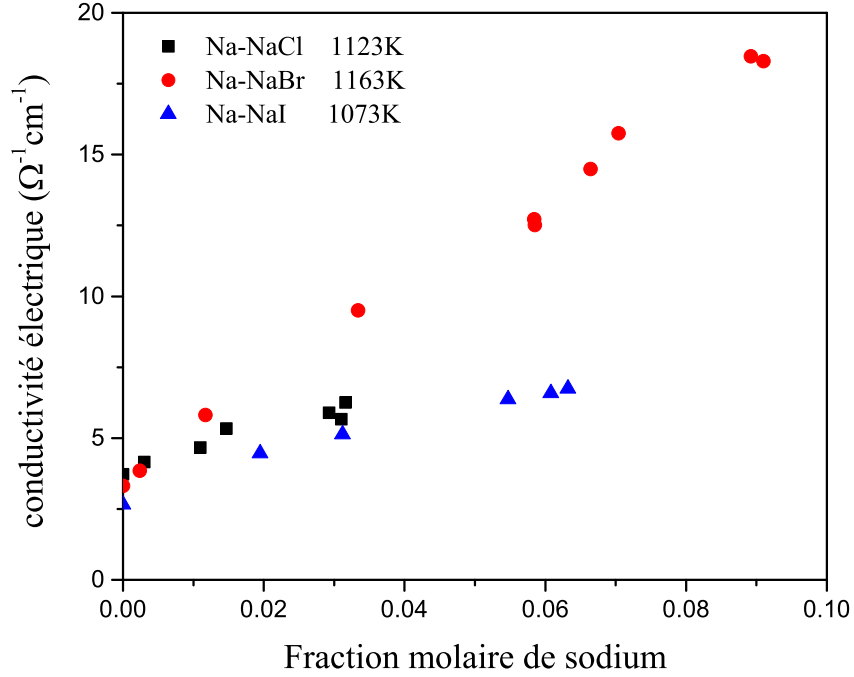


Figure 2.2 Conductivité électrique des systèmes au sodium. Na-NaCl et Na-NaBr [52], Na-NaI [53].

[52] :

$$\Lambda_M = \frac{\Lambda_{soln} - (1 - X_M)\Lambda_{sel}}{X_M} \quad (2.3)$$

$\Lambda_{soln}$  et  $\Lambda_{sel}$  représentent la conductivité équivalente de la solution et du sel respectivement, et  $X_M$  est la fraction molaire de métal.  $\Lambda_M$  représente le changement de conductivité causé par l'addition d'un équivalent de métal à une quantité de sel contenue dans la solution. Ceci permet de visualiser plus efficacement la différence de comportement des systèmes au sodium et au potassium. Tandis que pour les systèmes au potassium la conductivité équivalente apparente croît de façon monotone avec l'addition de métal, celle-ci décroît rapidement dans les solutions au sodium jusqu'à atteindre un minimum, qui sera suivi par une augmentation si la solubilité du métal le permet. Bronstein et Bredig supposent que le recouvrement des orbitales électroniques joue un rôle important dans l'augmentation de la conductivité équivalente apparente [52]. Cependant, dans le cas du sodium, un autre facteur est à prendre en considération : le piégeage des électrons en paires pour former des molécules  $\text{Na}_2$ , qui existent sous forme vapeur en équilibre avec des atomes de Na [56], a été suggéré, ce qui va réduire le nombre d'électrons participant à la conduction. Des mesures de conductivité à plus

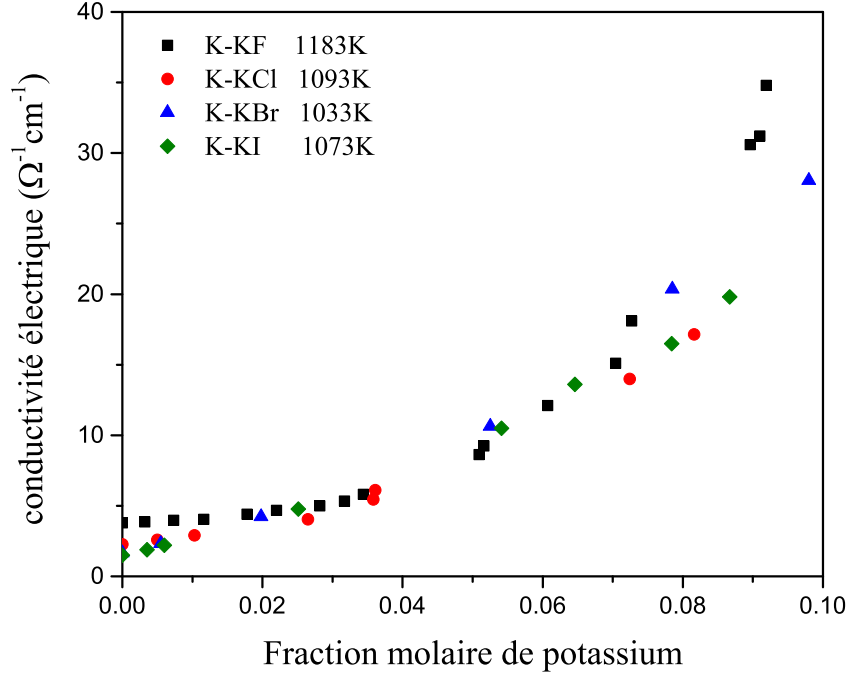


Figure 2.3 Conductivité électrique des systèmes au potassium. K-KCl et K-KBr [52], K-KI et K-KF [53].

haute température pour les systèmes au sodium conduiraient à un comportement similaire aux systèmes au potassium car le  $\text{Na}_2$  se dissocierait plus facilement.

Nattland *et al.* ont aussi effectué des mesures de conductivité pour le système K-KCl [46]. Pour une concentration en métal élevée et une conductivité supérieure à  $100 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , une cellule métallique à paroi mince en acier a été utilisée, de construction similaire à celle utilisée pour mesurer la conductivité électrique d'un alliage Li-Bi [57]. Les électrodes utilisées sont en niobium. Les résultats obtenus sont identiques à ceux vu précédemment pour le système K-KCl mesuré par Bronstein et Bredig (voir Figure 2.4).

Sotier *et al.* ont mesuré la conductivité électrique des systèmes Cs-CsCl et Cs-CsI [58]. Deux types de cellules ont été utilisées : une cellule en saphir similaire à celle de Nattland pour les faibles conductivités, et une cellule à paroi fine en acier inoxydable pour les conductivités élevées. Les électrodes utilisées sont en niobium. La conductivité obtenue augmente de façon monotone avec l'ajout de métal, comme dans le cas du potassium (voir Figure 2.5). Ceci confirme l'hypothèse d'un comportement différent de la conductivité en fonction de la

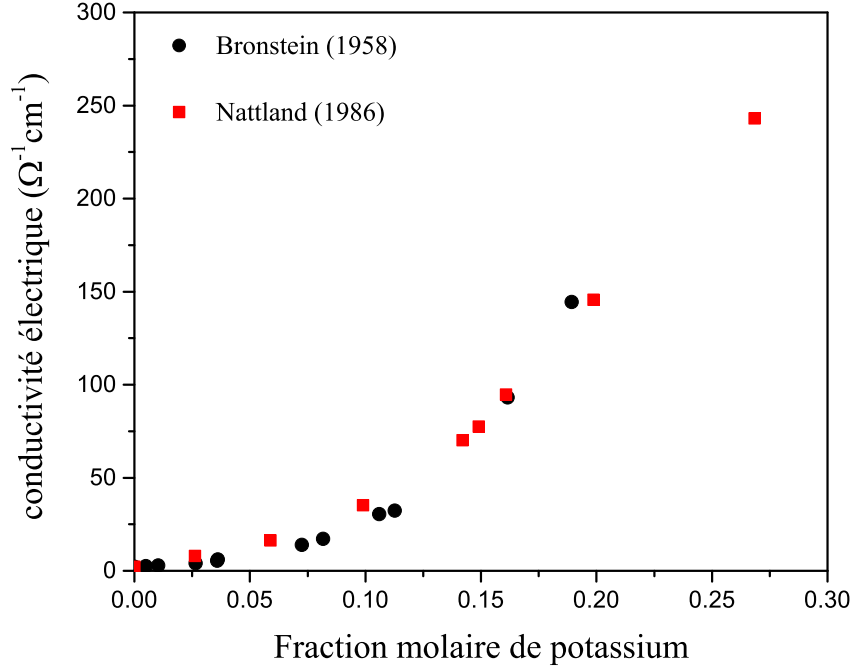


Figure 2.4 Conductivité électrique en fonction de la fraction molaire de potassium à 1093K. Comparaison entre les résultats de Bronstein (cercle) [52] et de Nattland [46] (carré) pour le système K-KCl.

température, mais le manque de données ne permet pas d'identifier une température critique à partir de laquelle tous les systèmes auront un comportement similaire.

Haarberg *et al.* ont mesuré la conductivité électronique des systèmes Na-NaCl, Na-NaBr et Na-NaI pour de très faible concentration en sodium [59, 60]. La technique de polarisation de Wagner, initialement utilisée pour l'étude des solides [61], a été étendue pour pouvoir étudier les liquides ioniques. Cette technique permet de calculer la composante électronique de la conductivité électrique pour de très faible concentration en métal dans une solution ionique. Une électrode de tantale pour Na-NaCl et de fer pour Na-NaBr et Na-NaI est rendue négative par rapport à un alliage Na-Bi. Cet alliage a une activité de sodium connue [62] et va permettre de mesurer l'activité du sodium dans son sel. Le potentiel à travers la cellule doit toujours être plus faible que celui nécessaire à la décomposition du sel, afin de supprimer la conductivité ionique. La conductivité électronique peut ensuite être calculée à partir du courant mesuré et de la courbe de potentiel :

$$\sigma_e = G \frac{\partial I}{\partial E} \quad (2.4)$$

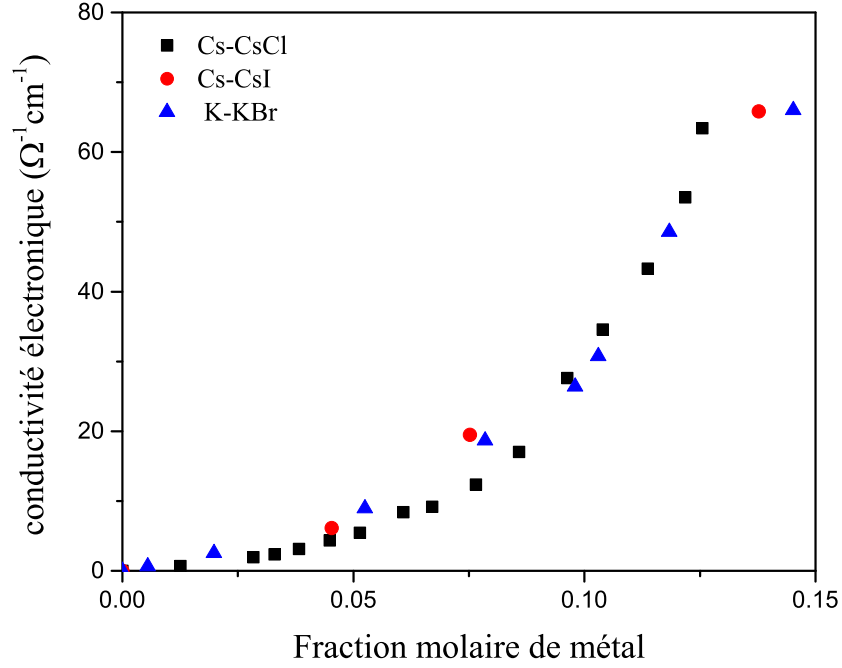


Figure 2.5 Conductivité électrique en fonction de la fraction molaire de métal. Cs-CsCl et Cs-CsI à 923K [58], K-KBr à 1033K [52].

avec  $G$  la constante de cellule. Une cellule en saphir similaire à celle de Bronstein et Nattland a été utilisée pour les systèmes Na-NaBr et Na-NaI afin d'effectuer des mesures à de plus hautes concentrations en sodium. La concentration de sodium en excès  $\delta$ , définie comme  $\delta = x_{Na}/(1-x_{Na})$ , est calculée à partir de l'activité mesurée en utilisant les résultats de Smirnov *et al.* [63]. La même tendance est observée entre les résultats obtenus par Haarberg et ceux de Bronstein et Bredig (voir Figure 2.6). La méthode de polarisation qui permet de calculer la contribution électronique de la conductivité électrique pour de faibles concentrations en métal est donc valide.

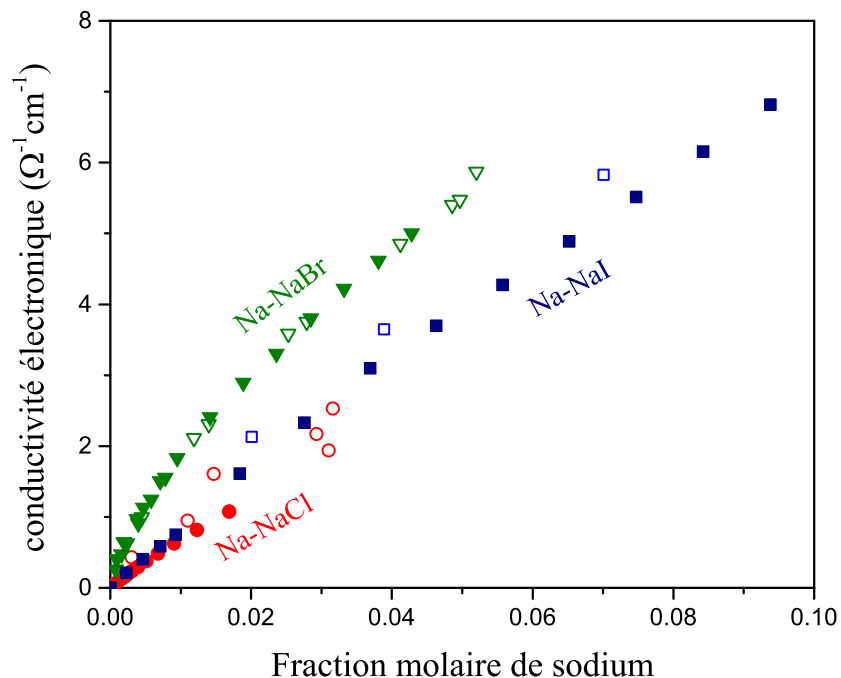


Figure 2.6 Conductivité électronique des systèmes au sodium. Cercle : Na-NaCl à 1123K, plein Haarberg [59], vide Bronstein [52] ; Carré : Na-NaI à 1173K, plein Haarberg [60], vide Bronstein [53] ; triangle : Na-NaBr à 1073K, plein Haarberg [60], vide Bronstein [52].

#### 2.1.4 Mesure de la conductivité électronique

Dans cette section, la mesure de la conductivité électronique des systèmes M-MX va être présentée plus en détails pour les différents auteurs cités dans la section précédente. Les métaux alcalins étant très réactifs et volatiles à haute température, il est nécessaire d'utiliser un appareillage adéquat.

Un schéma de l'appareil utilisé par Bronstein et Bredig [52] pour la mesure de la conductivité des systèmes K-KCl, Na-NaCl, K-KBr et Na-NaBr est présenté Figure 2.7.

Le sel est d'abord pré-déshydraté à 180°C pendant plusieurs jours, pour ensuite être totalement déshydraté dans l'appareil par séchage sous vide à 50°C sous la température de fusion du sel. L'appareil est ensuite pressurisé sous argon et le sel est fondu. Le métal, quant à lui, vient sous forme de tiges coulées. Afin que le métal ne soit pas exposé à l'air, il est manipulé sous huile minérale. le métal est ensuite lavé avec de l'hexane déshydraté, et les quantités désirées sont pesées sous hexane. Le métal est ensuite placé dans l'injecteur qui est pressurisé avec 0.2 bar d'argon. l'excès de pression dans l'injecteur va permettre d'expluser le métal



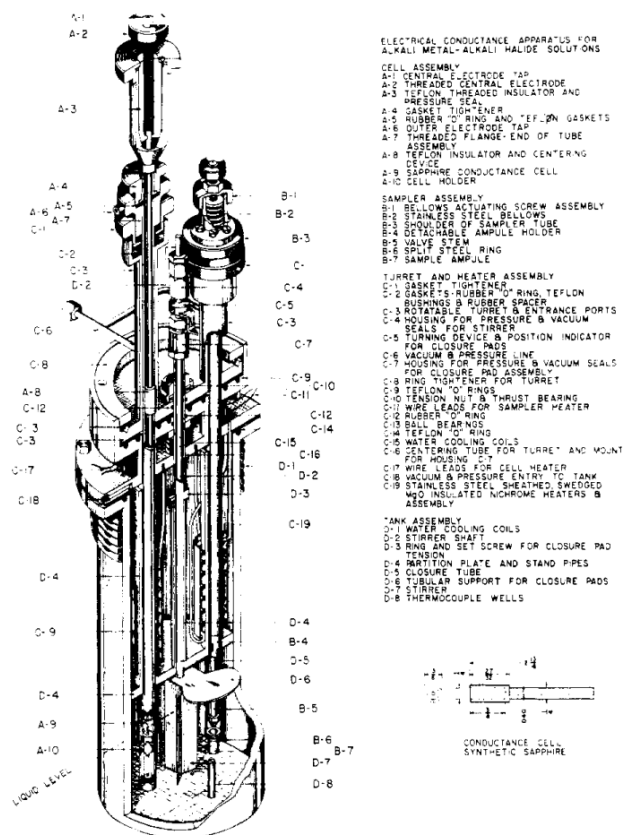


Figure 2.7 Appareil de mesure de la conductivité électrique des systèmes M-MX. Tiré de [52], reproduit avec permission.

fondue dans le sel fondu. La cellule contenant le sel et le métal est construite à partir d'un cristal de saphir synthétique. La résistance est mesurée avec un pont 'Leeds and Northrup'. La constante de cellule est de l'ordre de  $300\text{cm}^{-1}$  et permet de calculer la conductivité (voir introduction).

Le même appareillage a été utilisé par Bronstein et Bredig pour calculer la conductivité électroniques des systèmes Na-NaI, K-KI et K-KF, à ceci près que dans le cas du système fluoré, une cellule en oxide de magnésium a été utilisée car inerte aux sels fondus fluorés [53].

Dans le cas des systèmes Cs-CsCl et Cs-CsI, très peu de détails sont données dans l'article de Sotier *et al.* concernant la mesure de la conductivité et l'appareillage utilisé [58]. Les mesures ont été effectuées sous vide à 0.001 Pa ou sous atmosphère d'argon pur. Deux types de cellules différentes ont été utilisées :

— Pour des conductivités supérieures à  $500\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , la cellule utilisée est un contenant

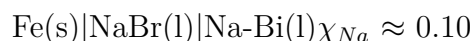
cylindrique en acier inoxydable ou Inconel 600 à parois fines de 0.2mm. Un courant DC de 1A est appliqué à la cellule et le voltage à 4 électrodes différentes est mesuré avec un voltmètre digital HP 3456A. La mesure à 4 électrodes différentes permet de contrôler l'homogénéité du mélange.

- Dans le cas de conductivités plus faibles, une cellule en céramique  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été utilisée, avec des tubes en Nb servant d'électrodes. La mesure de la conductivité est effectuée avec un pont AC précision automatique (Wayne-Kerr B 905) avec des fréquences allant jusqu'à 10KHz.

Nattland *et al.* ont utilisé le même type de cellules que Sotier *et al.* pour la mesure de la conductivité du système K-KCl [46]. La cellule en acier inoxydable a été utilisée pour des conductivités supérieures à  $100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

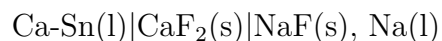
Haarberg *et al.* ont utilisé des techniques très différentes pour mesurer la conductivité électronique des systèmes au sodium Na-NaCl, Na-NaBr et Na-NaI [59, 60]. Afin de s'affranchir de la composante ionique de la conductivité électronique, ils ont travaillé à des potentiels moins élevés que le potentiel de décomposition du sel fondu.

Pour des fractions molaires en sodium inférieures à 0.005, la technique de polarisation de Wagner a été utilisée. La cellule suivante a été utilisée (exemple pour NaBr) :



La Figure 2.8 présente le montage expérimental utilisé pour la mesure de la conductivité électronique. Les potentiels sont appliqués entre l'alliage Na-Bi et l'électrode inerte en fer. La géométrie du capillaire permet de calculer la constante de cellule, qui peut aussi être obtenue en mesurant la résistance AC entre les deux électrodes en connaissant la conductivité ionique du sel. L'électrode auxiliaire de référence est utilisée pour contrôler la composition en sodium de l'alliage Na-Bi qui peut varier sur plusieurs jours dû à l'évaporation du sodium.

Pour des fractions molaires en sodium supérieures à 0.005, une cellule en saphir étanche au vide a été utilisée, permettant un meilleur contrôle de la composition en sodium par une technique de titration coulométrique. Le sodium est généré par une cellule utilisant du  $\text{CaF}_2$  solide :



Un schéma de la cellule est présenté Figure 2.9. Lorsqu'un courant est appliqué à la cellule, du sodium métallique va se former sous forme gazeuse et entrer dans la cellule de conductivité. La quantité de sodium dans le sel à l'intérieur de la cellule de conductivité peut être calculé en utilisant la loi de Faraday.

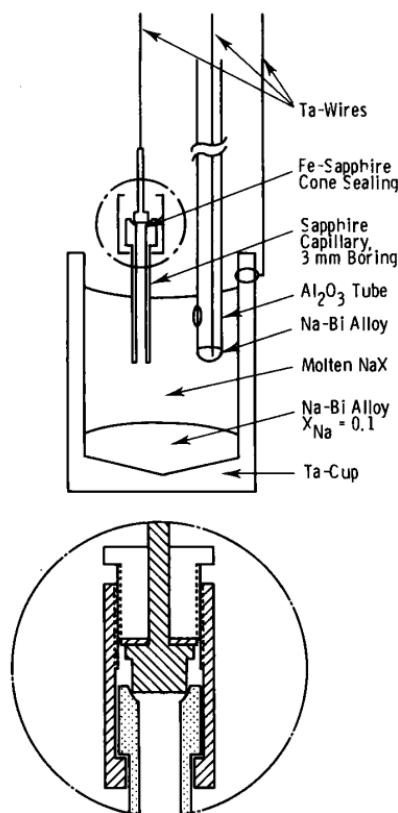
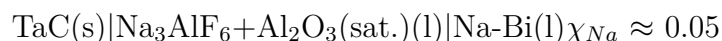


Figure 2.8 Dessin schématique de la cellule utilisée dans les mesures de polarisation.

Haarberg *et al.* ont utilisé la technique de polarisation de Wagner décrite ci-dessus pour calculer la conductivité électronique de bains cryolithiques [64]. Le type de cellule est le suivant :



## 2.2 Modèles analytiques

Au vu du peu de données existantes pour les systèmes M-MX, il est intéressant voire même nécessaire de trouver des modèles permettant de prédire efficacement les conductivités de ces systèmes. Ces modèles peuvent être utiles pour mieux appréhender les propriétés physico-chimiques et améliorer notre compréhension de ces systèmes.

De plus, les systèmes M-MX peuvent aussi être présents dans des mélanges plus complexes tels que les bains cryolithiques dans le procédé Hall-Héroult, et une connaissance de la conductivité électrique permettrait d'améliorer le procédé industriel. Pour la suite, nous allons seule-

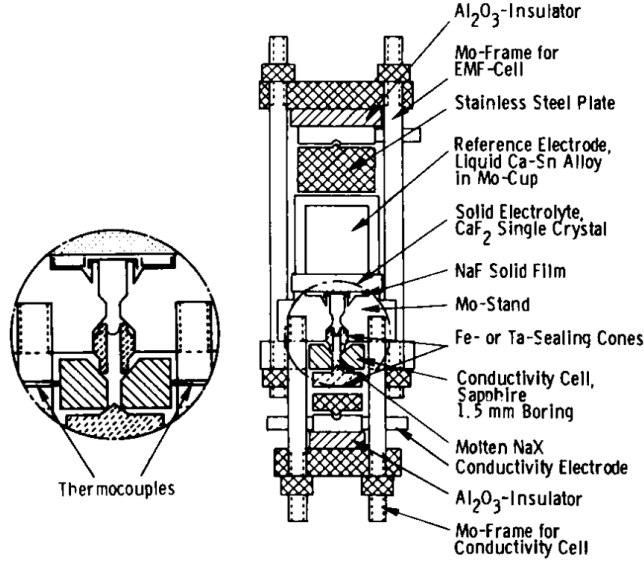


Figure 2.9 Schéma de la cellule de mesure de la conductivité électronique des systèmes au sodium pour des fraction molaire supérieures à 0.005.

ment considérer l'extrémité diluée en métal de la gamme de concentration, car c'est cette zone qui est la plus intéressante industriellement.

Si on considère notre système comme étant un mélange 100% aléatoire et que chaque atome de métal agit comme s'il était environné par un milieu homogène qui a les mêmes propriétés que le mélange, la théorie du milieu effectif (EMT) [65], et plus précisément le modèle de Bruggeman, peut être utilisée comme première approximation pour calculer la conductivité électrique des systèmes M-MX. Dans cette approximation, la conductivité d'un système à deux composants est donnée par :

$$\sigma_{tot} = \frac{1}{4} \left[ (2 - 3x)\sigma_{MX} + (3x - 1)\sigma_M + \sqrt{[(2 - 3x)\sigma_{MX} + (3x - 1)\sigma_M]^2 + 8\sigma_M\sigma_{MX}} \right] \quad (2.5)$$

les conductivités sont celles des composés purs, MX pour le sel et M pour le métal. Un calcul a été effectué sur le système K-KF et comparé aux points expérimentaux de Bronstein et Bredig [53] avec  $\sigma_{MX} = 3.8 \text{ S/cm}$  et  $\sigma_M = 12\,406 \text{ S/cm}$  (voir Figure 2.10). Le modèle donne des résultats satisfaisants pour de très faible concentration en métal mais devient ensuite inadéquat pour décrire la conductivité. Il faut donc un modèle plus robuste pour décrire ces systèmes.

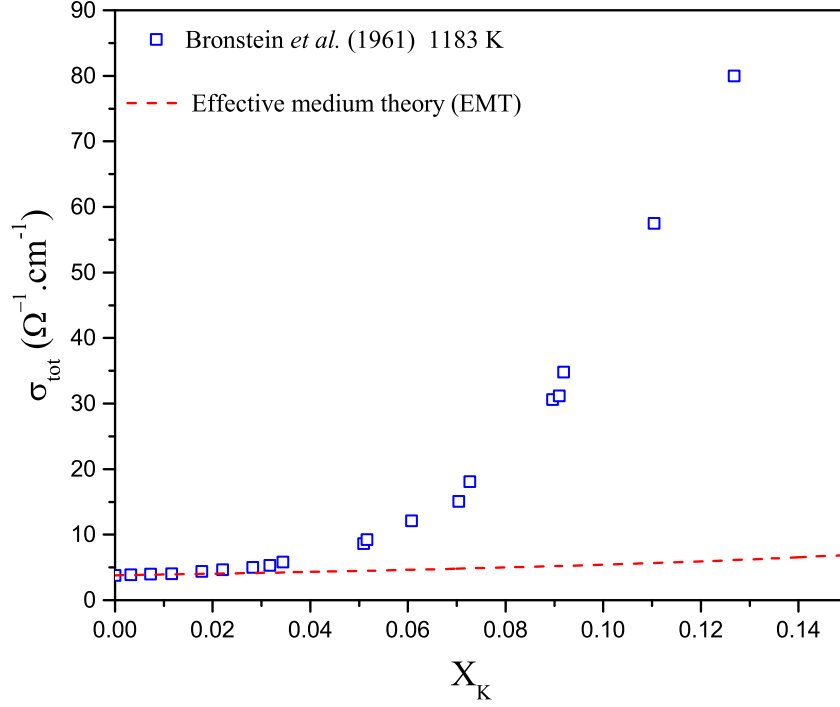


Figure 2.10 Comparaison entre le modèle EMT et les données de Bronstein [53] pour le système K-KF.

### 2.2.1 Modèles de conductivité électronique des systèmes M-MX

Un premier modèle a été proposé par Wilson [66], basé sur une méthode utilisée pour les métaux liquides [67]. Il est supposé que les électrons sont à l'état d'ondes planes et sont dispersés par les pseudo-potentiels des ions  $M^+$  et  $X^-$ , que la dispersion des électrons peut être décrite par la théorie des perturbations dépendantes du temps du premier ordre [68] et que la résistivité peut être obtenue en résolvant les équations de Boltzman en assumant une dispersion élastique [69]. La résistivité qui en découle est de la forme suivante :

$$\rho = \frac{2(mec)^2}{3\pi\hbar^3 n_e^2} S(\alpha)(N_X + N_M) \quad (2.6)$$

$m$ ,  $e$ ,  $c$  et  $\hbar$  sont des constantes, respectivement la masse et la charge de l'électron, la vitesse de la lumière et la constante de Planck réduite.  $n_e$ ,  $N_X$  et  $N_M$  sont respectivement le nombre de densité de l'électron, de l'ion métallique et de l'ion halogéné. Le terme  $S(\alpha)$  est calculé de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
S(\alpha) &= \ln(1 + \alpha) + (1 + \alpha)^{-1} - 1 \\
\alpha &= 4k_F^2 \lambda^{-2}
\end{aligned}
\tag{2.7}$$

$k_F$  est le vecteur d'onde de Fermi. Les ions sont écrantés par le gaz d'électron selon :

$$\lambda^2 = 4\pi^{-1}(ec)^2 \hbar^{-2} k_F \tag{2.8}$$

Les résultats obtenus avec ce modèle ne sont pas satisfaisants, les conductivités électroniques expérimentales de Bronstein et Bredig pour les systèmes K-KBr et K-KI [52, 53] sont reproduites dans une gamme de concentration en métal dissous très réduite. De plus, Shimoji et Ichikawa ont montré que le modèle de Wilson obtient une dépendance en température de la conductivité électronique fausse [70].

Le modèle de Ichikawa et Shimoji est basé sur la même approche que le modèle de Wilson, mais en introduisant un nombre de densité d'électrons de conduction effectif afin de corriger la divergence des résultats de Wilson [71]. Ce dernier assumait un état totalement dégénéré des électrons sur toute la gamme de concentration. Ichikawa et Shimoji supposent que les électrons de conduction sont créés par des réactions chimiques dans la solution et que la statistique quantique est appliquée seulement dans la gamme de concentration dans laquelle les électrons sont dans état totalement dégénérés, c'est-à-dire dans la zone riche en métal. Pour la zone diluée en métal, la statistique classique est appliquée. En résolvant les équations de Boltzmann en utilisant ses hypothèses, on obtient une équation pour le calcul de la conductivité électronique :

$$\sigma_e = \frac{ne^2\Lambda}{m_e\nu_0} \tag{2.9}$$

avec  $m_e$  et  $e$  la masse et la charge de l'électron,  $n$  le nombre de densité d'électrons et  $\nu_0$  une vitesse. Le libre parcours moyen de l'électron  $\Lambda$  est donné par :

$$\Lambda = \frac{\hbar^2 \nu_0^2 k_0^2}{2\pi e^4} \frac{1}{\sum_i Z_i^2 N_i S(\alpha)} \tag{2.10}$$

$S(\alpha)$  est calculé de la même manière que dans le modèle de Wilson (Équation 2.7) avec  $\alpha = 4k_0^2/\lambda_i^2$ .  $Z_i$  et  $N_i$  sont la charge effective et le nombre de densité de l'ion  $i$ . Dans la région

riche en sel, l'approximation des statistiques classiques permet de calculer  $\nu_0$  et  $k_0$  :

$$\begin{aligned}\nu_0 &= \sqrt{3k_B T/m} \\ k_0 &= \sqrt{3mk_B T/\hbar}\end{aligned}\tag{2.11}$$

$k_b$  est la constante de Boltzmann. Les valeurs de  $\lambda_i^{-1}$  dans le terme  $\alpha$  sont prises comme étant le rayon ionique de l'ion  $i$ . La réaction chimique à l'origine des électrons de conduction dans les systèmes M-MX est  $M = M^+ + e^-$ , le nombre de densité d'électrons est donc calculé comme :

$$n = \frac{x}{(1-x)} e^{(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT})} d^{-3}\tag{2.12}$$

$d$  est la distance moyenne cation-cation ou métal atome-cation la plus courte,  $\Delta S$  et  $\Delta H$  sont calculées à partir de la dépendance en température expérimentale.

L'accord entre les résultats obtenus pour les systèmes K-KBr et K-KI et les données expérimentales de Bronstein et Bredig est très satisfaisant [70]. L'approche de Ichikawa et Shimoji permet de corriger les erreurs du modèle de Wilson dans la région dilué en métal.

Durham et Greenwood considèrent que les modèles de Wilson et Ichikawa-Shimoji sont inadéquats dans leur traitement des corrélations ion-ion, et proposent un modèle basé sur l'approche de Katz et Rice [72]. Cette approche nécessite une connaissance du facteur de structure de la solution, qui est obtenu par une généralisation de la méthode d'Abramo *et al.* [73]. L'expression de la conductivité qui en résulte est de la forme [74] :

$$\sigma = \frac{4m\Omega_0\beta e^{\beta\mu}}{3\hbar\pi^3 e^2} \int_0^\infty \frac{\epsilon^3 e^{-\beta\epsilon}}{\hbar^2 AC(\alpha) + 8mBD(\alpha)\epsilon} d\epsilon\tag{2.13}$$

$\Omega_0$  est le volume par ion,  $\mu$  le potentiel chimique,  $\epsilon$  l'énergie de Fermi,  $\beta=k_B T$ , A et B sont des constantes qui dépendent des facteurs de structure partiels [74], et  $C(\alpha)$  et  $D(\alpha)$  sont des fonctions de l'énergie qui varient lentement :

$$\begin{aligned}C(\alpha) &= \ln(1+\alpha) - \frac{\alpha}{1+\alpha} \\ D(\alpha) &= \frac{2+\alpha}{1+\alpha} - \frac{2}{\alpha} \ln(1+\alpha)\end{aligned}\tag{2.14}$$

Le terme  $\alpha$  est le même que Équation 2.7. L'expression de Debye-Hückel est utilisée pour calculer la longueur d'écrantage  $\lambda^{-1}$  :

$$\lambda^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{4\pi n e^2}} \quad (2.15)$$

$n$  est la densité d'électrons de conduction.

Avec ce modèle, les conductivités équivalentes calculées par Bronstein et Bredig pour les systèmes K-KBr et Na-NaCl [52] ne sont pas reproduites si  $n = N_m$ ,  $N_m$  étant la densité d'atome de métal en excès. Cutler et Field, dans leur travaux sur les alliages liquides Tl-Te, qui ont des caractéristiques similaires aux systèmes M-MX, proposent une alternative pour le calcul de  $n$  [75] :

$$n = \gamma N_m \quad (2.16)$$

$\gamma$  est une constante inférieure à 1. Dans le cas de Na-NaCl, les valeurs expérimentales sont bien reproduites avec  $\gamma = 0.13$  à 1118K et  $\gamma = 0.14$  à 1163K. Dans le cas de K-KBr, les valeurs expérimentales ne sont pas reproduites en gardant  $\gamma$  constant pour une température donnée. Il faut faire varier  $\gamma$  avec la composition pour avoir de bons résultats [74].

Sotier *et al.* ont reproduit leurs données expérimentales de conductivité électronique de systèmes Cs-CsCl et Cs-CsI en supposant un mécanisme de transport diffusif [58] :

$$\sigma_e = \frac{n e^2 \langle a^2 \rangle}{6 k_B T \tau} \quad (2.17)$$

$\tau$  est le temps d'interaction moyen d'un électron avec un noyau spécifique,  $\langle a \rangle$  la distance moyenne de saut et  $n$  le nombre de densité d'électrons de conduction. Des mesures des taux de relaxation nucléaire du  $^{133}\text{Cs}$  dans Cs-CsI [45] ont montré que  $\tau$  est comparable au temps de vie d'un arrangement local ionique pour de faibles concentrations en métal et sa valeur est  $\tau = 10^{12}\text{s}$ . Les conductivités sont très bien reproduites pour une valeur de  $\langle a \rangle = 22.3\text{\AA}$  [58]. Cette distance est considérée comme étant la séparation moyenne des sites favorables pour la localisation d'un électron dans le sel.

Nattland *et al.* ont utilisé un modèle similaire en décrivant la mobilité diffusive de l'électron par la relation d'Einstein [76], ce qui donne pour la conductivité [46] :

$$\sigma_e = \frac{n_F e^2 \langle d^2 \rangle}{6 k_B T \tau} e^{\frac{-\Delta E_D}{k_B T}} \quad (2.18)$$



$\Delta E_D$  est l'énergie d'activation pour le transport diffusif, et est relié à l'énergie d'activation apparente  $\Delta E_\sigma$  par la relation :

$$\Delta E_D = \Delta E_\sigma + k_B T + k_B T^2 \frac{\partial \ln V_m}{\partial T} \quad (2.19)$$

En supposant les électrons de conduction localisés dans des 'F-center' et l'équilibre de dissociation de dimères métalliques dans les 'F-center', le nombre de densité de 'F-center'  $n_F$  dépendant de la température est :

$$n_F(T) = K e^{\frac{-\Delta H}{2k_B T}} \quad (2.20)$$

avec K une constante. Le coefficient de température  $\partial \ln \sigma / \partial T$  a été calculé [46] pour les systèmes Na-NaBr, K-KBr et K-KI à partir des données de Bronstein et Bredig [52, 53]. Le résultat obtenu pour le système K-KCl avec le modèle de Nattland *et al.* donne une tendance similaire avec un maximum pour le coefficient de température mais la forme de la courbe est différente.

Egan et Freyland ont présenté un modèle basé sur les défauts de composition du système Na-NaBr afin d'expliquer les résultats thermodynamiques obtenus pour ce système, qui permet de reproduire efficacement les données de Bronstein et Bredig [52] sur la conductivité de ce système [77]. Il est assumé que pour la solution idéale sans ajout de métal, les concentrations de lacunes en anion  $V_{Br}^\cdot$  et en cation  $V_{Na}'$  sont égales, ainsi que les concentrations en défauts mineurs tels que les électrons  $e^-$  et les lacunes en électrons  $h^\cdot$ . À l'ajout de métal, la concentration d'électrons va augmenter, ainsi que celle des lacunes en anion. Les lacunes en anion et les électrons vont ensuite s'associer pour former des 'F-centers'  $V_{Br}^x$ . Pour des concentrations plus élevées en métal, les 'F-centers' s'associent pour former des dimères  $(V_{Br})_2^x$ .

Le modèle de Egan et Freyland consiste en la description de ces processus par des équations chimiques et leurs constantes d'équilibre associées [77] :

$$V_{Br}^x = V_{Br}^\cdot + e^- \quad \text{avec} \quad K_{VII}^{-1} = \frac{[V_{Br}^\cdot][e^-]}{[V_{Br}^x]} \quad (2.21)$$

$$2V_{Br}^x = (V_{Br})_2^x \quad \text{avec} \quad K_{VIII}^{-1} = \frac{[(V_{Br})_2^x]}{[V_{Br}^x]^2} \quad (2.22)$$

$$(V_{Br})_2^x = (V_{Br})_2 + e^- \quad \text{avec} \quad K_{IX}^{-1} = \frac{[(V_{Br})_2][e^-]}{[(V_{Br})_2^x]} \quad (2.23)$$

L'équation pour la dépendance de  $\delta$  avec l'activité de sodium  $a_{Na}$  qui en résulte est la suivante :

$$\begin{aligned} \delta = & \left( \frac{a_{Na}}{a_{Na}^I} \right) K_{VII}^{-1} (1 + P)^{-1} \left( 1 + 2 \left( \frac{a_{Na}}{a_{Na}^I} \right) \frac{K_{VII}^{-1}}{K_{VIII}^{-1}} (1 + P)^{-1} \right) \\ & + \left( \frac{a_{Na}}{a_{Na}^I} \right)^{1/2} K_{VII}^{-1} (1 + P)^{-1/2} \left( 1 + P \left( \frac{a_{Na}}{a_{Na}^I} \right) \right)^{-1/2} \left( 1 + 2P \left( \frac{a_{Na}}{a_{Na}^I} \right) \right) \end{aligned} \quad (2.24)$$

avec  $P = \frac{a_{Na}^I K_{IX}^{-1}}{a_{Na}^{II} K_{VII}^{-1}}$

$a_{Na}^I$  et  $a_{Na}^{II}$  sont des constantes. Ce modèle est un modèle empirique car les différentes constantes sont déterminées en reproduisant les mesures d'activités avec la méthode des moindres carrés [77]. Ce modèle peut être utilisé pour calculer la conductivité électronique des systèmes M-MX. Le saut des électrons est supposé être le mécanisme de transport des électrons dans la solution. La conductivité électronique est exprimée comme :

$$\sigma_e = n_{e_F} \mu_{e_F} e + n_{e_{F2}} \mu_{e_{F2}} e \quad (2.25)$$

avec  $n_{e_F}$  et  $n_{e_{F2}}$  le nombre de densité de 'F-centers' et de dimères, et  $\mu_{e_F}$  et  $\mu_{e_{F2}}$  leur mobilité respective.  $e$  est la charge de l'électron. La constante d'équilibre de formation des dimères  $K_{IX}^{-1}$  étant très faible par rapport à celle du 'F-center'  $K_{VII}^{-1}$ , la contribution du dimère à la conductivité peut être négligée. Si la mobilité du 'F-center'  $\mu_{e_F}$  est considérée comme constante et le nombre de densité de 'F-centers' proportionnel à la concentration en 'F-centers'  $V_{Br}^x$ , on a  $\sigma_e = \alpha[V_{Br}^x]$ . Ceci permet de décrire la conductivité électronique du système Na-NaBr de façon très précise [77].

Haarberg *et al.* ont utilisé le modèle de Egan et Freyland pour étudier les systèmes Na-NaBr et Na-NaI à différentes températures [60]. Le Tableau 2.1 montre les valeurs des constantes qui permettent de reproduire les données expérimentales de conductivité électronique.

Le modèle donne de bons résultats pour  $x_{Na} < 0.05$ . À des valeurs de  $x_{Na}$  plus élevées, le modèle dévie des valeurs de conductivité électronique expérimentales. La cause envisagée de cette différence serait qu'à haute concentration en métal, la mobilité de l'électron ne peut

Tableau 2.1 Constantes d'équilibre des différentes réactions chimiques du modèle de Egan et Freyland [77] permettant de représenter les valeurs expérimentales des systèmes Na-NaI et Na-NaBr à différentes températures.

T°C	$a_{Na}^{II}$	$K_{VII}^{-1} \cdot 10^4$	$K_{VIII}^{-1} \cdot 10^3$	$K_{IX}^{-1} \cdot 10^3$
Na-NaI				
700	0.540	1.74	2.90	0.954
750	0.540	1.36	4.59	1.24
800	0.537	1.04	6.30	1.86
850	0.535	0.872	8.50	2.09
900	0.535	0.737	11.9	2.65
Na-NaBr				
800	0.677	1.82	4.95	5.01
850	0.677	1.80	8.20	3.29
900	0.677	1.54	11.8	1.26

plus être considérée comme constante. De plus, des associations de 'F-centers' d'ordres plus élevés tels que les trimères ou les agrégats métalliques sont à considérer pour décrire l'activité du métal.

### 2.2.2 Modèles de conductivité électrique des bains cryolithiques

De nombreux auteurs ont mesuré la conductivité électrique des bains de cryolithe fondus utilisés dans le procédé Hall-Héroult en utilisant des modèles empiriques. Des équations de regressions linéaires représentant les données expérimentales sont tirées de ces différentes études.

Wang *et al.* ont effectué des mesures de conductivité électrique sur de la cryolithe fondue contenant des additifs de  $AlF_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaF_2$ ,  $MgF_2$  et  $LiF$  en utilisant une technique d'électrode mobile [78]. La gamme de température est de 900 à 1000°C. L'équation de régression qui en résulte est la suivante :

$$\begin{aligned}
 \ln \sigma = & 1.9105 + 0.1620CR - 17.38 \cdot 10^{-3}w(Al_2O_3) - 3.955 \cdot 10^{-3}w(CaF_2) - 9.227 \cdot 10^{-3}w(MgF_2) \\
 & + 21.55 \cdot 10^{-3}w(LiF) - 1.7457 \cdot 10^3/T
 \end{aligned}
 \tag{2.26}$$

$\sigma$  est la conductivité électrique en  $\Omega^{-1}cm^{-1}$ ,  $w$  le pourcentage massique d'additif, CR le ratio

cryolithique et  $T$  la température en K. Une forme alternative à celle-ci peut être considérée en utilisant le ratio cryolithique en masse (BWR) :

$$\ln \sigma = 1.9362 + 0.3092BWR - 17.55 \cdot 10^{-3} w(Al_2O_3) - 4.132 \cdot 10^{-3} w(CaF_2) - 3.980 \cdot 10^{-3} w(MgF_2) + 8.123 \cdot 10^{-3} w(LiF) - 1.7511 \cdot 10^3 / T \quad (2.27)$$

BWR est défini comme :

$$BWR = \frac{1}{2} \frac{n(NaF) + n(LiF) - n(MgF_2)}{n(AlF_3)} \quad (2.28)$$

$n$  défini le nombre de moles du composé dans le bain.

Fellner *et al.* ont mesuré la conductivité électronique des mélanges binaires  $Na_3AlF_6-Al_2O_3$ ,  $Na_3AlF_6-AlF_3$ ,  $Na_3AlF_6-CaF_2$ ,  $Na_3AlF_6-MgF_2$  et  $Na_3AlF_6-Li_3AlF_6$  en utilisant une cellule tubulaire en nitrure de bore pyrolytique [79]. L'équation de regression est valide du point de fusion à 1090°C :

$$\sigma = (0.15 + 0.00085T)(2.80 + b_i x_i) \quad (2.29)$$

la composition  $x_i$  de l'additif  $i$  est donné en pourcentage molaire et la température en °C. Le paramètre  $b$  pour chaque additif  $i$  ainsi que la gamme de composition étudiée sont listés dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 Paramètres et gamme de validité décrivant la conductivité électrique des mélanges binaires étudiés par Fellner *et al.* [79].

Additif	$b_i \cdot 10^2$	gamme $x$ (% mol)
$Al_2O_3$	-2.53	0 - 17
$AlF_3$	-1.66	0 - 50
$CaF_2$	-0.76	0 - 30
$MgF_2$	-1.07	0 - 30
$Li_3AlF_6$	+0.97	0 - 40

Fellner *et al.* ont aussi étudié la conductivité électrique du système  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  -  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  -  $\text{AlF}_3$  et l'influence de l'addition d'additifs  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  et  $\text{MgF}_2$  sur la conductivité de ce système [80]. Celle-ci est décrite comme :

$$\sigma = 7.22.e^{-1204.3/T} + 0.97x(\text{Li}_3\text{AlF}_6) - 1.66x(\text{AlF}_3) - 0.942x(\text{Li}_3\text{AlF}_6)x(\text{AlF}_3) \quad (2.30)$$

$x(i)$  représente la fraction molaire de l'additif  $i$ . L'influence des autres additifs est représentée par l'ajout du second terme de l'Équation 2.29 pour chacun des additifs.

Hives *et al.* ont étudié la conductivité électrique de mélanges binaires de cryolithe avec  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  et  $\text{KF}$ , ainsi que des mélanges ternaires  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaF}_2$  ( $\text{MgF}_2$ ) et  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  -  $\text{AlF}_3$  -  $\text{KF}$  ( $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ) [81, 82]. Une technique expérimentale similaire à celle de Fellner *et al.* [79] a été utilisée. L'équation de régression obtenue est la suivante :

$$\begin{aligned} \sigma = & 7.22.e^{-1204.3/T} - 2.53x(\text{Al}_2\text{O}_3) - 1.66x(\text{AlF}_3) - 0.76x(\text{CaF}_2) \\ & - 0.206x(\text{KF}) + 0.97x(\text{Li}_3\text{AlF}_6) - 1.07x(\text{MgF}_2) - 1.80x(\text{Al}_2\text{O}_3)x(\text{CaF}_2) \\ & - 2.59x(\text{Al}_2\text{O}_3)x(\text{MgF}_2) - 0.942x(\text{Li}_3\text{AlF}_6)x(\text{AlF}_3) \end{aligned} \quad (2.31)$$

La température  $T$  est en Kelvin et  $x(i)$  est la fraction molaire de l'additif  $i$ . Pour des raisons pratiques, la composition peut être exprimée en pourcentage massique, ce qui donne :

$$\begin{aligned} \ln\sigma = & 1.977 - 0.02w(\text{Al}_2\text{O}_3) - 0.0131w(\text{AlF}_3) - 0.006w(\text{CaF}_2) - 0.0106w(\text{MgF}_2) \\ & - 0.0019w(\text{KF}) + 0.0121w(\text{LiF}) - 1204.3/T \end{aligned} \quad (2.32)$$

Danek *et al.* et Chrenkova *et al.* ont travaillé sur la conductivité électrique du système  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  -  $\text{AlF}_3$  -  $\text{LiF}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [83, 84]. Les mesures ont été effectuées avec une cellule de conductivité équipée avec des électrodes à disque de platine. La gamme de température est  $850\text{-}1050^\circ$  et la gamme de concentration des additifs est 0-30% poids pour  $\text{AlF}_3$  et  $\text{LiF}$  et 0-10% poids pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'équation de regression est la suivante :

$$\begin{aligned}
\sigma = & -7.332 + 1.742 \cdot 10^{-2} T - 7.313 \cdot 10^{-6} T^2 - 1.866 \cdot 10^{-4} w(AlF_3)^2 - 2.824 \cdot 10^{-5} w(AlF_3)T \\
& + 4.613 \cdot 10^{-2} w(LiF) + 2.046 \cdot 10^{-4} w(LiF)^2 - 4.695 \cdot 10^{-5} w(Al_2O_3)T + 2.462 \cdot 10^{-4} w(AlF_3)w(LiF) \\
& + 2.003 \cdot 10^{-3} w(AlF_3)w(Al_2O_3) - 5.546 \cdot 10^{-5} w(AlF_3)w(Al_2O_3)w(LiF)
\end{aligned}
\tag{2.33}$$

La température  $T$  est en Kelvin et  $w(i)$  représente le pourcentage massique de l'additif.

A noter que tous ces modèles donnent en fait seulement la composante ionique de la conductivité électrique car ils ne prennent pas en compte le métal dissout.

## 2.3 Modèles numériques

Les systèmes M-MX ainsi que les bains cryolithiques sont des systèmes complexes qui comprennent à la fois des liaisons métalliques/covalentes et des liaisons ioniques. Les modèles numériques sont généralement spécifiques (avec différents degrés de complexité) et décrivent des systèmes de liaisons métalliques ou ioniques. Il n'existe que peu de formalismes qui permettent de décrire des systèmes impliquant les deux types de liaisons en même temps.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de plus en plus répandue de nos jours pour estimer les propriétés des matériaux. Malgré une haute précision de calcul, cette méthode est limitée à moins de 1000 atomes. Des simulations basées sur des potentiels interatomiques semi-empiriques qui permettent de simuler des structures de milliers ou millions d'atomes peuvent être un bon complément à la DFT. De plus, de tels potentiels permettent d'identifier les phénomènes fondamentaux tels que les mécanismes de diffusion.

### 2.3.1 Modèles de conductivité

Dû au manque de données sur la conductivité des systèmes M-MX, un modèle numérique simulant ces systèmes permettrait de générer des données afin d'améliorer les modèles analytiques existants.

Koslowski a étudié les systèmes M-MX par une approche liaison forte [85]. Les géométries sont modélisées en utilisant le modèle des sphères dures, la structure électronique est décrite par un hamiltonien à liaison forte en incluant des fluctuations de potentiel de Madelung [86]. Les anions et les cations, de charge  $z = -1$  et  $z = 1-x$  respectivement ( $x$  est la fraction molaire de métal M), interagissent via une répulsion courte portée dû aux sphères dures,  $V_{ij} = \infty$  pour  $r_{ij} < 2.63 \text{ \AA}$ , et le potentiel de Coulomb :

$$V_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_i z_j}{r_{ij}} \quad (2.34)$$

$\epsilon_0$  est la permittivité du vide et  $e$  la charge de l'électron. Les géométries sont simulées en utilisant la méthode de Monte Carlo Metropolis combinée avec la stratégie de Adams pour le traitement du potentiel de Coulomb à longue portée [87]. Pour plus de détails sur le calcul de la structure électronique et l'effet des 'F-center' sur celle-ci, voir [85]. Le modèle de Koslowski pour le calcul de la conductivité électronique est basé sur la théorie de Kubo et Greenwood sur le transport électronique [88, 89]. Si la température est assez élevée, la conductivité du métal peut être calculée avec le modèle de phase aléatoire (RPM), une limite du formalisme de Kubo-Greenwood dans laquelle la dispersion thermique des électrons induit une perte d'information de toutes les phases [90]. Cela donne pour la conductivité :

$$\sigma_{RPM} = \frac{4\pi\rho e^2}{3\hbar} [DOS(E_F)]^2 \left\langle \sum_i r_{ij}^2 V_{ij}^2 \right\rangle_j \quad (2.35)$$

$\hbar$  est la constante de Planck réduite et  $\rho$  la densité du système. Les résultats obtenus ne coïncident pas avec les valeurs expérimentales pour le système K-KCl [85]. Un réajustement du niveau de Fermi a été effectué suivant les résultats expérimentaux de Juchem *et al.* qui montrent que chaque électron piégé dans une lacune ('F-center') va dépeupler la bande de conduction et donc abaisser le niveau de Fermi à des énergies plus basses [91]. On a donc :

$$xy = \int_{-\infty}^{E_F} DOS_{CB}(E) dE \quad (2.36)$$

avec  $y$  la fraction d'électrons en excès peuplant la bande de conduction. La conductivité électronique obtenue après réajustement est en accord avec les valeurs expérimentales [85].

### 2.3.2 Modèles d'oxides pour $\text{Al}_2\text{O}_3$

Les oxides sont des composés complexes à modéliser car ils possèdent à la fois des liaisons métalliques/covalentes et des liaisons ioniques. L'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est un oxide important dans le procédé Hall-Héroult car il est la source de l'aluminium formé (voir sous-section 1.1.2). Avoir un modèle simulant correctement ce composé serait un premier pas vers la modélisation du bain cryolithique et le calcul de la conductivité électrique de ce dernier.

A l'état solide,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possède plusieurs phases, dont la plus stable est  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , appelée aussi corindon. Cette phase a une structure cristalline trigonale, dont les ions  $\text{O}^{2-}$  forment un réseau hexagonal compact, avec les ions  $\text{Al}^{3+}$  qui occupent les sites octaédriques interstitiels.

Streitz et Mintmire ont développé un modèle basé sur la variation de la valence locale du cation en fonction de son environnement local, en tenant compte des interactions de Coulomb entre les anions et les cations [92], la méthode électrostatique plus (ES+). L'énergie électrostatique est exprimée comme :

$$E_{ES} = E_0 + \sum_i q_i \chi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i q_j V_{ij} \quad (2.37)$$

avec

$$E_0 = \sum_i E_i(0) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} Z_i Z_j ([f_i|f_j] - [i|f_j] - [j|f_i] + \frac{1}{r_{ij}}), \quad (2.38)$$

$$\chi_i = \chi_i^0 + \sum_j Z_j ([j|f_i] - [f_i|f_j]), \quad (2.39)$$

$$V_{ij} = J_i^0 \delta_{ij} + [f_i|f_j] \quad (2.40)$$

$q$ ,  $\chi^0$  et  $J^0$  sont respectivement la charge, l'électronégativité et la répulsion de Coulomb de l'atome  $i$ .  $E(0)$  est l'énergie locale de l'atome quand sa charge est nulle.  $\delta_{ij}$  est la fonction de Kronecker.  $Z_i$  est une charge effective du noyau et  $f_i$  est une fonction qui décrit la distribution radiale de la charge de valence dans l'espace de la forme :

$$f_i(|r - r_i|) = \left( \frac{\zeta_i^3}{\pi} e^{-2\zeta_i|r-r_i|} \right) \quad (2.41)$$

$\zeta$  est un paramètre propre à chaque élément.  $r_i$  est la position de l'atome  $i$  et  $r$  est un vecteur dans l'espace. Les notations  $[f_i|f_j]$ ,  $[i|f_j]$  et  $[j|f_i]$  indiquent des intégrales de Coulomb à deux centres qui ont été bien étudiées dans la littérature [93, 94].

L'énergie électrostatique n'est qu'une composante de l'énergie totale du système métal-oxyde. L'interaction électrostatique entre les cations et les anions est attractive peu importe la distance entre les deux atomes, il faut donc un potentiel de répulsion à courte portée pour maintenir une séparation internucléaire raisonnable. Streitz et Mintmire ont choisi d'utiliser la méthode de l'atome intégré (EAM) [28], un potentiel empirique fonction des positions atomiques. L'énergie totale est fixée comme étant la somme de l'énergie électrostatique présentée précédemment et de l'énergie potentielle EAM, décrite comme :



$$E_{EAM} = \sum_i F_i[\rho_i] + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (2.42)$$

$F_i[\rho_i]$  est l'énergie nécessaire pour que l'atome  $i$  intègre la densité locale d'atomes  $\rho_i$ . Les termes  $\phi_{ij}$  décrivent les interactions paire-paire. L'énergie intégrée est définie sous la forme de Finnis-Sinclair [95] :

$$F_i[\rho_i] = -A_i \sqrt{\rho_i / \xi_i} \quad (2.43)$$

$\rho_i$  sont exprimées comme les superpositions linéaires des fonctions de densité atomique pour tous les autres atomes et sont représentées comme :

$$\rho_i(r) = \sum_{j \neq i} \xi_j e^{-\beta_j(r_{ij} - r_j^*)} \quad (2.44)$$

$\xi$ ,  $\beta$  et  $r^*$  sont des paramètres propres à chaque élément. Les potentiels de paire  $\phi_{ij}(r)$  sont définis pour chaque paire d'atomes différentes et sont de la forme :

$$\phi_{ij}(r) = 2B_{ij} e^{-\frac{\beta_{ij}}{2}(r - r_{ij}^*)} - C_{ij} [1 + \alpha(r - r_{ij}^*)] e^{-\alpha(r - r_{ij}^*)} \quad (2.45)$$

Les paramètres électrostatiques  $\chi_i$ ,  $J_i$ ,  $Z_i$  et  $\zeta_i$  ainsi que les paramètres du potentiel de paire  $A_i$ ,  $\xi_i$ ,  $r^*$ ,  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta$ ,  $B_{ij}$  et  $C_{ij}$  sont déterminés en optimisant les propriétés structurales, telles que l'énergie de cohésion, les paramètres de maille, les constantes élastiques et les énergies de surfaces, afin de reproduire les valeurs expérimentales [92]. Les valeurs calculées par le potentiel ES+ sont présentées Tableau 2.3.

Les différentes valeurs obtenues sont très proches des valeurs expérimentales, excepté le paramètre de maille qui est plus élevé mais correspond à la valeur ciblée par Streitz et Mintmire [92].

Baskes a modélisé le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en utilisant une version modifiée de l'EAM, la MEAM [98]. Celle-ci permet de calculer les forces de flexion des liaisons qui sont nécessaires pour le calcul des propriétés élastiques des semi-conducteurs. L'énergie MEAM est calculée de la même manière que l'Équation 2.42, en utilisant la densité d'électrons à l'état fondamental  $\bar{\rho}_i$ . La différence réside en l'ajout d'effets angulaires dans le calcul de la densité d'atomes sous la forme :

Tableau 2.3 Propriétés structurales du système  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. E<sub>c</sub> énergie de cohésion, a et c paramètres de maille, C<sub>11</sub> à C<sub>66</sub> constantes élastiques. <sup>d</sup> [96], <sup>e</sup> [97]. ES+ [92], MEAM [98], ZWFN [99], RFMEAM+CTIP [100].

Propriétés	Exp.	ES+	MEAM	ZWFN	RFMEAM+CTIP
E <sub>c</sub> (eV/atome)	6.461 <sup>e</sup>	6.36	6.04	6.461	6.60
a (Å)	4.759 <sup>d</sup>	5.13	4.61	4.759	4.76
c (Å)	12.991 <sup>d</sup>		12.88	12.991	12.99
Bulk Modulus (GPa)	253 <sup>e</sup>			253	
C <sub>11</sub>	498 <sup>e</sup>	537	359	553	984
C <sub>12</sub>	164 <sup>e</sup>	180	279	120	647
C <sub>13</sub>	112 <sup>e</sup>	106	82	101	347
C <sub>14</sub>	-24 <sup>e</sup>	-30	-21	-26	
C <sub>33</sub>	500 <sup>e</sup>	509	230	522	269
C <sub>44</sub>	148 <sup>e</sup>	130	116	141	183
C <sub>66</sub>	167 <sup>e</sup>	179			168

$$\Gamma = \sum_{l=1}^3 t^{(l)} \left( \frac{\rho^{(l)}}{\rho(0)} \right)^2 \quad (2.46)$$

$t^{(l)}$  sont des constantes, et  $\rho^{(l)}$  est la densité partielle d'électron définie par Baskes [101]. Ceci permet de calculer la densité d'électrons à l'état fondamental, qui est, pour le système Al/O, de la forme :

$$\bar{\rho} = \rho^{(0)} \frac{2}{1 + e^{-\Gamma}} \quad (2.47)$$

Afin de déterminer les interactions de la paire Al-O, il est nécessaire de choisir une structure de référence. La structure FCC-B1 (type NaCl) a été choisie car moins complexe que la phase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'énergie d'un élément dans sa structure de référence est donnée par l'équation d'état universelle de Rose *et al.* pour les métaux [102] :

$$E_i^u(R) = -E_i^0(1 + a^*)e^{-a^*} \quad (2.48)$$

avec

$$a^* = \alpha_i \left( \frac{R}{R_i^0} - 1 \right), \quad \alpha_i = \sqrt{\frac{9B_i\Omega_i}{E_i^0}} \quad (2.49)$$

$E^0$ ,  $R^0$  et  $\alpha$  sont des paramètres pour chaque type d'atome et sont fixés comme étant les valeurs expérimentales d'énergie de sublimation, distance proche voisin et bulk modulus (B).  $\Omega$  est le volume atomique des éléments solides  $i$ .

Les propriétés du système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  préditent avec la MEAM sont présentées Tableau 2.3. Les valeurs obtenues pour les constantes élastiques sont seulement acceptables, la relaxation interne manifestée par la maille lors du calcul des constantes élastiques peut être responsable de la différence avec les valeurs expérimentales.

En se basant sur le modèle de transfert de charges de Streitz et Mintmire [92], Zhou *et al.* ont proposé un modèle (ZWFN) unifié entre le potentiel EAM et une forme modifiée du potentiel de transfert de charge qui corrige l'instabilité à faibles écarts atomiques de celui de Streitz et Mintmire [99]. Le principe consiste en l'ajout de limites aux charges des atomes, afin que le métal et l'oxygène des oxides soient distingués autrement que par leurs paramètres de charge. Les atomes de métal sont considérés comme des cations, et leur charge  $q_M$  est comprise entre 0 et une charge maximale  $q_{max,M}$  ( $0 \leq q_M \leq q_{max,M}$ ). Les atomes d'oxygène sont considérés comme des anions, et leur charge  $q_O$  est comprise entre une charge minimale  $q_{min,O}$  et 0 ( $q_{min,O} \leq q_O \leq 0$ ). Le potentiel distingue donc les atomes de métal et d'oxygène par le signe de leur charge. La somme totale des charges du système doit être égale à 0, ce qui permet de traiter les alliages sans modification de la base de données du potentiel EAM.

Afin de surmonter les difficultés de l'ajout de limites aux charges dans le modèle de transfert de charges, deux termes ont été ajoutés à l'énergie électrostatique (Équation 2.37). Ces deux termes deviennent égaux à 0 lorsque les charges des ions se trouvent dans leurs limites, ce qui permet de maintenir l'intégrité du modèle de Streitz et Mintmire. La forme obtenue pour l'énergie électrostatique est la suivante :

$$\begin{aligned} E_{ES} = & \sum_i q_i \chi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i q_j V_{ij} + \sum_i \omega \left( 1 - \frac{q_i - q_{min,i}}{|q_i - q_{min,i}|} \right) (q_i - q_{min,i})^2 \\ & + \sum_i \omega \left( 1 - \frac{q_{max,i} - q_i}{|q_i - q_{max,i}|} \right) (q_i - q_{max,i})^2 \end{aligned} \quad (2.50)$$

$q_{min,i}$  et  $q_{max,i}$  sont les charges limites de l'atome  $i$ ,  $\chi$  un paramètre pour chaque élément,  $\omega$

correspond au surcoût énergétique pour que les atomes de métal gagnent des électrons ou perdent des électrons de coeur ou pour les atomes d'oxygène de perdre des électrons ou gagner plus de deux électrons. Afin de reproduire au mieux les propriétés des oxides, de nouveaux paramètres ( $\Gamma$  et  $\Psi$ ) sont introduits pour le calcul de la fonction de densité d'électrons de l'oxygène :

$$f(r) = \frac{f_e e^{-\Gamma(\frac{r}{r_e}-1)}}{1 + (\frac{r}{r_e} - \Psi)^{20}} \quad (2.51)$$

De la même manière que Streitz et Mintmire, les paramètres du modèle sont obtenus en optimisant les propriétés structurales (énergie de cohésion, paramètres de maille, constantes élastiques et énergies de surfaces), afin de reproduire les valeurs expérimentales [99]. Les valeurs calculées par le potentiel ZWFM sont présentées Tableau 2.3. Les résultats sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

Le modèle de Lazic et Thijsse [100] est basé sur la combinaison du potentiel ionique de transfert de charge (CTIP) de Zhou *et al.* présenté précédemment [99] et une version modifiée de potentiel MEAM sans structure de référence [103]. Ce potentiel (RFMEAM+CTIP) a été paramétré afin de représenter une large base de données de différents systèmes  $Al_xO_y$  en utilisant une méthode qui permet de séparer les étapes d'optimisation des parties électrostatique et non électrostatique.

Dans le modèle RFMEAM+CTIP, l'énergie non électrostatique est donnée par :

$$E_{RFMEAM} = \sum_{i,j} \frac{1}{2} S_{ij} h_{ij}(r_{ij}) \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\bar{\rho}_i) \quad (2.52)$$

$S$  est un facteur d'écrantage angulaire,  $h(r)$  une fonction de coupure radiale,  $\phi(r)$  le potentiel de pair et  $F(\rho)$  la fonction d'intégration. Cette dernière est définie comme :

$$\begin{aligned} F_i(\bar{\rho}_i) &= (E_{0,i} y_i \ln(y_i) + E_{1,i} y_i + E_{2,i} y_i^2) g(y_i), \quad \text{avec} \\ g(y_i) &= 1 - e^{-\frac{y_i^2}{2\sigma^2}} \quad \text{et} \quad y_i = \frac{\bar{\rho}_i}{n_i} \end{aligned} \quad (2.53)$$

$E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  et  $n$  sont des paramètres différents pour chaque élément chimique et  $\sigma = 10^{-3}$ . La densité d'électrons à l'état fondamental  $\bar{\rho}_i$  est calculée comme dans le modèle de Baskes (Équation 2.47). Le potentiel de paire est défini de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\phi_{ij}(r_{ij}) &= -E_{p,ij}(1 + \eta_{p,ij} + c_{2,ij}\eta_{p,ij}^2 + c_{3,ij}\eta_{p,ij}^3)e^{-\eta_{p,ij}} \\ \eta_{p,ij} &= \alpha_{p,ij} \left( \frac{r_{ij}}{r_{p,ij}} - 1 \right)\end{aligned}\quad (2.54)$$

$E_p$ ,  $\alpha_p$ ,  $r_p$ ,  $c_2$  et  $c_3$  sont des paramètres pour chaque paire distinct d'éléments chimiques. La principale différence entre les potentiels MEAM et RFMEAM se trouve dans le format de ce potentiel de paire, qui est une fonction paramétrisée de type Morse et non une fonction définie par l'équation d'état d'une structure de référence choisie. La fonction de coupure radiale est un polynôme de degré cinq amorti par une exponentielle :

$$h_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & (z_{ij} < 0) \\ e^{-\alpha_{c,ij}z_{ij}} \sum_{n=0}^5 b_{n,ij} z_{ij}^n & (0 \leq z_{ij} \leq 1) \\ 0 & (z_{ij} > 1) \end{cases} \quad (2.55)$$

avec

$$z_{ij} = \frac{r_{ij} - r_{s,ij}}{r_{c,ij} - r_{s,ij}} \quad (2.56)$$

$\alpha_c$ ,  $r_c$  et  $r_s$  sont des paramètres pour chaque paire distinct d'éléments chimiques. Les coefficients  $b_n$  sont des fonctions du paramètre  $\alpha_c$  [100].

Le facteur d'écran angulaire est un mécanisme spécifique du potentiel MEAM et qui permet de tenir compte d'un atome  $k$  dans le voisinage de la liaison  $i$ - $j$ . L'interaction entre les atomes  $i$  et  $j$  est affaiblie par un facteur multiplicatif  $S_{ij}$  qui dépend de l'atome  $k$  :

$$S_{ij} = \prod_{k \neq i,j} B(y_{jik}) \quad (2.57)$$

avec

$$B(y) = \begin{cases} 0 & (y < 0) \\ [1 - (1 - y)^4]^2 & (0 \leq y \leq 1) \\ 1 & (y > 1) \end{cases} \quad (2.58)$$

$$y_{jik} = \frac{C_{jik} - C_{min,jik}}{C_{max,jik} - C_{min,jik}} \quad (2.59)$$

$$C_{jik} = \frac{1 - \cos^2 \theta_{jik}}{\left(\frac{r_{ij}}{r_{ik}} - \cos \theta_{jik}\right) \cos \theta_{jik}} \quad (2.60)$$

$C_{min}$  et  $C_{max}$  sont des paramètres pour chaque triplet distincts  $jik$ .

Le potentiel CTIP utilisé par Lazic et Thijsse pour calculer la partie électrostatique est une version ajustée de celui de Zhou *et al.*, permettant le calcul des interactions à longue distance en utilisant la méthode Particule-Particule-Particule-Maille (PPPM) [104] :

$$\begin{aligned} E_{ES} = & \frac{1}{2} \sum_i 2\omega \left( \left( 1 - \frac{q_i - q_{min,i}}{|q_i - q_{min,i}|} \right) (q_i - q_{min,i})^2 + \left( 1 - \frac{q_{max,i} - q_i}{|q_i - q_{max,i}|} \right) (q_i - q_{max,i})^2 \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_i (2\chi_i q_i + J_i q_i^2 + q_i (\varphi_{mesh}(\mathbf{q}) - \varphi_{self}(q_i))) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_c (q_i Z_j ([j|f_i] - [f_i|f_j]) \\ & + q_j Z_i ([i|f_j] - [f_i|f_j])) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_c q_i q_j \left( \frac{1}{r_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right) + \left( [f_i|f_j] - \frac{1}{r_{ij}} \right) \right) \end{aligned} \quad (2.61)$$

$\chi$ ,  $J$  et  $Z$  sont des paramètres pour chaque type d'atome. La fonction  $f_i$  est calculée de la même manière que dans le modèle de Streitz et Mintmire (Équation 2.41).  $\mathbf{q}$  est le vecteur des charges,  $\varphi_{self}(q_i) = 2k_c q_i / \sigma \sqrt{\pi}$  est le potentiel électrostatique-atomique et  $\varphi_{mesh}(\mathbf{q})$  est le potentiel de Coulomb longue distance déterminé par la méthode PPPM en résolvant l'équation de Poisson [104].

Les parties électrostatiques et non électrostatiques étant indépendantes, cela permet d'optimiser les paramètres des deux parties séparément. Les paramètres électrostatiques sont optimisés pour reproduire le champs de potentiel électrostatique total  $\varphi_{ES}(\mathbf{r})$  de différentes structures cristallines  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , qui est très bien défini en calcul *ab initio*. Les résultats obtenus pour  $\varphi_{ES}(\mathbf{r})$  en comparaison avec les valeurs calculées *ab initio* sont acceptables, surtout dans le cas du composé  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  qui montre une amélioration comparé au potentiel ZWFFN [100]. Les paramètres non électrostatiques sont optimisés pour reproduire les courbes d'énergie potentielle de différentes structures cristallines  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , ainsi que les constantes élastiques de Al-fcc et  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Les résultats obtenus se trouvent Tableau 2.3 pour  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Dans le cas des constantes élastiques, l'accord avec les valeurs expérimentales n'est vraiment pas bon. Un choix à dû être fait entre reproduire les constantes élastiques ou les courbes d'énergie potentiel, car le modèle RFMEAM+CTIP n'est pas assez puissant pour décrire efficacement tous les systèmes  $\text{Al}_x\text{O}_y$  et les constantes élastiques en même temps.

Les différentes méthodes présentées ont en point commun qu'elles ne tiennent tous compte

que de la phase solide de l'alumine.

### CHAPITRE 3    ARTICLE 1 : ELECTRONIC CONDUCTION IN METALS-MOLTEN SALTS SOLUTIONS. APPLICATION TO CRYOLITIC MELTS IN HALL-HEROULT CELLS

Guillaume Rouaut<sup>a</sup>, Aímen E. Gheribi<sup>a</sup>, Patrice Chartrand<sup>a</sup>

*<sup>a</sup>Center for Research in Computational Thermochemistry- Polytechnique Montréal, Chem. Eng., Box 6079, Station Downtown, Montréal, Qc ,Canada, H3C 3A7*

Article soumis le 16 octobre 2019 à la revue Electrochimica Acta

#### **abstract**

An accurate knowledge of the electrical properties of molten salts and slags is important for the design, optimization and control of several electrochemical processes. The electrical conductivity of molten salts and slags is in principle of ionic nature, however when metals are dissolved in electrolyte electrons may also contribute to the electrical conductivity. Only a few studies reporting an electronic conductivity of simple molten salts can be found in the literature and the microscopic aspect of the electron transport within ionically bonded systems remains vague. The aim of this work is to fill-up this gap. To do so, a new theoretical model, based on the Boltzmann transport equation, is developed to represent the electronic conductivity of metals diluted in molten salt systems at up to about 10 mol % of metal. It is shown that the proposed model has a good predictive capability for most molten salts-metal systems for which experimental data is available.

Then, based on this approach, the electronic conductivity of different cryolitic melts of interest for the aluminum production industry are predicted. Particular attention is drawn to the melts containing both lithium and potassium fluorides as they are considered as potential additives for the next reduction cells generation. A good agreement is obtained with the only available set of experimental data for standard electrolytes reported by Haarberg et al (1996), indicating on one hand the predictive capability of the model for more complex systems (i.e. those with a significant short range ordering) and on the other hand the reliability of our predictions for all cryolitic melts as a function of the cryolitic ratio, temperature and additive amount.



### 3.1 Introduction

Aluminum is the second most widely produced metal in the world ( $\sim 60$  millions tons/year) and the demand is continuously increasing. Primary aluminum producers work on designing higher amperage electrolysis cells ( $\geq 500$  kA), working at higher current densities to increase production. In a standard electrolyte, the electrical current is predominantly carried by  $\text{Na}^+$  [105, 106] with a small but significant contribution from free  $\text{F}^-$ , in general up to 5%-10%. Indeed,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$  and  $\text{O}^{2-}$  form heavy coordination complexes with a large effective radii. For a non standard electrolyte, i.e. those containing additives such as  $\text{LiF}$ ,  $\text{KF}$  and  $\text{MgF}_2$ , free cations (which are not forming coordination complexes),  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  or  $\text{Mg}^{2+}$ , also contribute to the electrical conduction. When a metal is dissolved in a molten electrolyte, even in small concentrations, it has the potential to considerably increase its electrical conductivity. When dissolved in molten salts, metals bring free electrons with a mobility much higher than that of ions. In electrolysis cells, metals can be dissolved in the cryolitic melts. The enhancement of the electrical conductivity of the electrolyte due to the presence of dissolved metal may be significant. The only experimental dataset was reported by Haarberg et al. [64] for the base electrolyte ( $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) saturated in alumina. Haarberg et al. [64] measured the variation of the electrical conductivity as a function of Na activity, even though the Na activity was not directly measured but estimated from thermodynamic calculations, possibly making their measurements inaccurate, at least in terms of composition dependence.

There are several approaches, either theoretical or semi-empirical, allowing, in principle, to predict the electronic conductivity [65, 85, 66, 74]. Unfortunately, none of them is reliable. The most common approach to represent properties of a multiphase system is the use of rules of mixtures, the better known cases being the series and parallel representations. The most relevant rule of mixture to predict properties of randomly mixed phases is the Effective Medium Theory [65]. As shown by Koslowski et al. [85], this approach can predict accurately the electronic conductivity of metal-molten salts systems in very diluted salt-rich region, typically less than 0.5% mol. metals. For example in K-KF, the EMT model is accurate at up  $x_K = 0.3\%$  mol. as shown in Figure 2. The first theoretical approach to predict the electrical conductivity of metal-molten salt solutions was proposed by Wilson in 1963 [66]. The Wilson approach assumes that free electrons consist of a gas screening the ions according Thomas-Fermi representation of free electrons. The underlying assumption is that the concentration of metal must large enough so that the chemical potential of electrons correspond to the Fermi energy. This approach is naturally valid only for large concentrations of metal in the molten salt. An extension of the Wilson model has been proposed by Durham and Green-

wood [74] to take into account the local structure, but the model contains several adjustable parameters and is inaccurate for several (alkali metal)-(alkali halide) systems. More recently, Koslowski [85] proposed a formalism for electron conduction in molten salts based on the random phase model (RPM) [90] with tight-binding Hamiltonian to represent the electronic structure. Unfortunately, similarly to Wilson's model, the Koslowski formalism is found to be inaccurate below a certain metal concentration which is typically in the range  $x_{metal} \sim 0.15-0.30$ . To overcome this, Koslowski introduced a set of parameters to adjust the Fermi energy as a function of metal composition to better reproduce the experimental data, making this approach not predictive but rather semi-empirical.

The aim of this work is to alleviate both the lack of experimental data and reliable theoretical framework to represent accurately the electronic contribution to the electrical conductivity of metal molten salt mixtures. We are not considering the entire range of metal concentrations, but moderately dilute systems, up to 10 mol % of metal. The proposed approach is based on the Boltzmann transport theory, considering the local structure of the melts and the electron hopping probability. We first validate the model and show its predictive capability for simple (alkali metal)-(alkali halide) mixtures. Then, the model is used to predict the electronic conductivity of cryolitic melts. It is shown that the proposed model's predictions are in good agreement with the experimental data reported by Haarberg et al. [64] for base cryolitic melts, i.e. NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicating the reliability of the model for cryolitic melts. Lastly, the electronic conductivity of non-standard cryolitic melts, i.e melts containing lithium and potassium fluorides, are predicted with the same expected accuracy obtained for base cryolitic melts.

### 3.2 Theory and modelling

Without loss of generality, the total electrical conductivity of a metal-molten salt system,  $\sigma$ , can be expressed as the sum of the ionic conductivity  $\sigma_i$  resulting from the motion of ions under an electric current and an electronic conductivity term,  $\sigma_e$ , describing the transport of electrons brought by the metals :

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e \quad (3.1)$$

The electronic conduction can be defined through the electron's collision (or relation) time ( $\tau_e$ ) [107] :

$$\sigma_e = \frac{n_e e^2}{m_e} \tau_e \quad (3.2)$$

$n_e$  is the electron number of density, i.e. the number of free electrons (from the conduction band) per volume unit while  $e$  and  $m_e$  are respectively the elementary charge and the mass

of the electron. Note that  $\tau_e$  represents the average time of collision between electrons and ions. The concept of relaxation time of electrons is not convenient from a practical point of view. In the present issue, the characteristic length is more relevant than the characteristic time. This length can be identified to the electron mean free path ( $\Lambda_e$ ), which is the average distance travelled by the electrons during  $\tau_e$ .  $\Lambda_e$  is linked to  $\tau_e$  through the electron average velocity,  $\langle v_e \rangle$ , according to the relationship :  $\Lambda_e = \langle v_e \rangle \tau_e$ . The electronic conductivity can then be expressed through the electron mean free path as :

$$\sigma_e = \frac{n_e e^2}{m_e \langle v_e \rangle} \Lambda_e \quad (3.3)$$

For low electron density systems, like dielectrics or semiconductor,  $n_e$  is given by [108]

$$n_e = 2 \left( \frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}} \quad (3.4)$$

where  $\mu$  is the electrochemical potential,  $k_B$  and  $\hbar$  are the Boltzmann and reduced Planck constants, respectively. Also, at high temperature and in small concentration, electrons are governed by classical statistics, i.e the Maxwell-Boltzmann distribution defines their velocity distribution. The average electron velocity must therefore be :

$$\langle v_e \rangle = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_e}} \quad (3.5)$$

Thus, the electronic conductivity in metal-molten salts systems, in low concentration of metal, depends on two key parameters : (i) the electrons mean free path and (ii) the electron electrochemical potential. The mass of electrons is negligible in comparison to the mass of ions. Within metal-molten salts dilute mixtures, the electron average velocity is much higher than the ion's velocity. In very dilute regimes, the electron mean free path is limited to either cation-cation or cation-metal first neighbour distance. Indeed, free electrons from the conduction band can either interact with the metal or with cations to form a neutral metal species which can bring back a free electron to the conduction band. Nevertheless, even in a dilute regime, when the metal concentration reaches a certain level, the probability of interaction or recombination with the second and further nearest neighbour cations and metals may be significant and strongly increase the electronic conductivity. The total electron mean free path can be defined as :

$$\Lambda_e(x) = \langle d_{(1NN)} \rangle_{x_{met.}} + \sum_{j \geq 2} P_{1 \rightarrow j}(x_{met.}) \cdot \langle d_{(jNN)} \rangle_{x_{met.}} \quad (3.6)$$

Where  $\langle d_{(1NN)} \rangle_x$  is the first cation-cation and cation-metal average nearest neighbour distances over the metal composition ( $x_{met.}$ ) within the metal-molten salt mixture.  $\langle d_{(jNN)} \rangle_x$  represents the second ( $j = 2$ ) and further ( $j > 2$ ) cation-cation and cation-metal neighbour distances.  $P_{1 \rightarrow j}$  is a function describing the probability of interaction between free electrons and the second and further cation-cation and metal-cation nearest neighbours. In a first approximation, one can assume that for dilute mixtures, only the first and the second nearest neighbours distances can be involved in the transport of electrons. Then, from the electron point of view, both first and second nearest neighbour distances vary linearly with composition :

$$\langle d_{(iNN)} \rangle_x = (1 - x_{met.}) \cdot d_{cat.}^i + x_{met.} \cdot d_{met.}^i \quad (3.7)$$

Index  $i$  is not a power but an index and can have either the value 1 or 2,  $d_{cat.}^i$  is the interatomic distance between cations, while  $d_{met.}^i$  represents those of the metal. Both  $d_{cat.}^i$  and  $d_{met.}^i$  are determined from partial radial distribution functions, preferably from experiments or, when experimental data is not available, from atomistic simulations (equilibrium molecular dynamics or Monte Carlo methods). The probability that, above a certain metal composition  $x_{1 \rightarrow 2}$ , a free electron can interact with a second nearest neighbour metal or cation increases with metal concentration. In dilute mixtures, this probability can be assumed to increase linearly with composition and we can define :

$$P_{1 \rightarrow 2}(x) = \begin{cases} 0 & \text{if } x_{met} < x_{1 \rightarrow 2} \\ \epsilon_{1 \rightarrow 2} (x_{met} - x_{1 \rightarrow 2}) & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.8)$$

where  $\epsilon_{1 \rightarrow 2}$  is a coefficient describing the composition dependence of the probability of interaction between free electrons and second metal or cation nearest neighbours.

Let us now describe the electrochemical potential of the metal-molten salt mixtures. For a semiconductor, the electrochemical potential,  $\mu$ , represents the energy difference between the conduction band and the Fermi level, corresponding to half of the band gap ( $E_g$ ). Even though the band gap of solid salts lies, at 0 K, in the range 8 eV to 5 eV, at the melting temperature this gap is drastically reduced due to the increased thermal energy. Also, in semiconductors, high doping densities cause the bandgap to shrink. In case of metal-molten salts, the band gap, and thus the electrochemical potential should drastically decrease as a function of metal content. Beyond a certain composition,  $x^*$ , the metal-molten salt system becomes a conductor due to the band gap full recovery. To describe such drastic composition dependence, let us define the following Fast-growing function :

$$\mu = \mu_0 + (\mu^* - \mu_0) \cdot x^\beta \quad (3.9)$$

where  $\mu_0$  is the electrochemical potential of the pure molten salt while  $\mu^*$  is an adjustable parameter corresponding to the extrapolation of  $\mu$  at the pure metal composition.  $\beta$  is a parameter linked to  $x^*$ , indeed the constraint  $\mu(x^*) = 0$  implies that :

$$\beta = \frac{\ln(\frac{-\mu_0}{\mu^* - \mu_0})}{\ln(x^*)} \quad (3.10)$$

There is a close correlation between the electrochemical potential and the metal-molten salt phase equilibria. Most metal-molten salts systems show a miscibility gap [35, 36, 37, 38, 39]. Nattland et al. [46] have shown that above the consolute temperature,  $T_c$ , i.e where the system is formed of an homogeneous mixture at all composition, the metallic transition occurs at a composition corresponding to half of the consolute composition,  $x_c$ . Within an halide family, compounds have similar electronic structures. Above  $T_c$ , one can thus assume that the electrochemical potential depends only on the type of anion and the valence of the cation. For instance, above  $T_c$ ,  $\mu(x_{met})$  is identical for LiCl, NaCl, KCl, RbCl and CsCl. By extension, below the consolute temperature, this assumption should be valid at up to half of the binodal composition in the salt rich side and the (hypothetical) metallic transition should occur at the binodal composition in the metal rich side. Therefore,  $\mu$  is temperature independent above  $T_C$  and temperature dependent below. The Na-NaF binary phase diagram is represented in Figure 1, to illustrate the above assumption on the correlation between the electrochemical potential and the phase equilibria. The characteristic composition-temperature sets are identified along with the domain where  $\mu$  is assumed to be common within a same family of salts.

In the present paper, we limit the study to monovalent (alkali metal)-(alkali halide). Therefore, the electrochemical potential depends on the anion and 3 parameters, namely  $\mu_0$ ,  $\mu^*$  and  $x^*$ . On this basis, the procedure to determine these parameters can be summarized as follows :

- From available experimental data on electronic conductivity of metal-molten salt solutions, above the consolute temperature, the parameters  $\mu_0$ ,  $\mu^*$  and  $x^*$  are determined, for each halogen anion, by simultaneously reproducing all the experimental datasets via multiobjective optimization technique. For practical reasons,  $\mu_0$  was not optimized but fixed to the value of -1.617 eV for all systems. Note that, as suggested by Nattland the value of  $x^*$  must be close to  $x_C/2$ . This observation constraint was considered in the optimization procedure, through the minimization of  $\|x_C/2 - x^*\|_2$ .
- Below the consolute temperature, the electrochemical potential parameters are derived from those obtain above the consolute temperature. (i) we assume the transferability of the parameters from  $T > T_C$  to  $T < T_C$  up to  $x_S/2$  (represented by the shaded area of

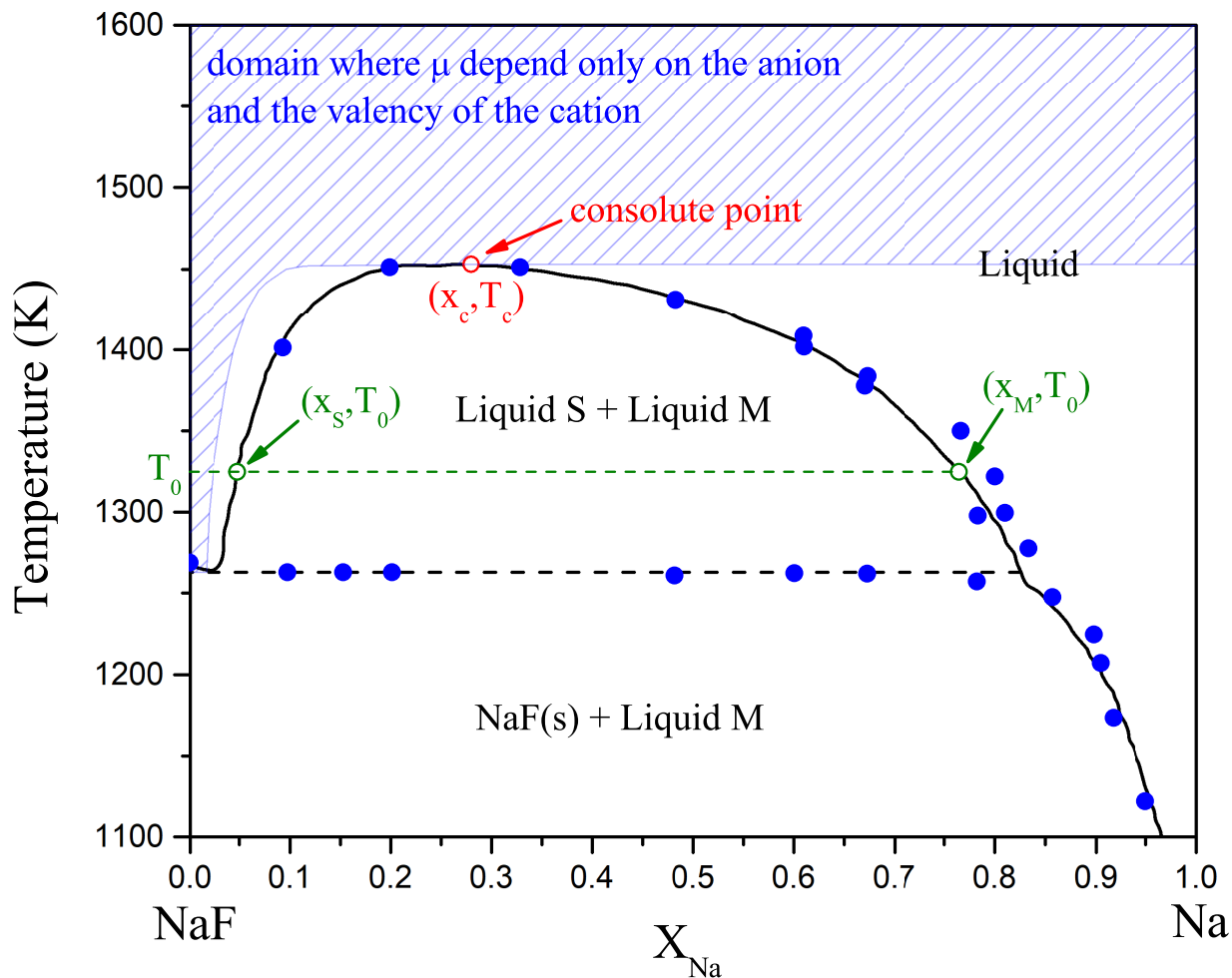


Figure 3.1 NaF-Na phase diagram : calculated binodal (solid line) compared to experimental data from Bredig and Bronstein [36] (solid circles). The dashed line represents the monotectic temperature 1263 K, very close to the pure NaF melting temperature of 1268 K. The consolute point is denoted by the set  $(x_c, T_c)$ . At temperature  $T_0$  below the liquidus temperature,  $x_s$  and  $x_M$  represent the composition of the binodal in the salt and metal rich side respectively. The hatched area represents the domain where the electrochemical potential is assumed to be common within a family of salt.

the phase diagram given in Figure 1), (ii)  $x^*$  is fixed to the value of  $x_M$  (the boundary of the binodal at metal composition at the considered temperature as shown in Figure 1). Then  $\mu^*$  is determined by a fitting procedure (using force matching technique) in order to respect these two last constraints.

This procedure is then employed to determine the parameters describing the electronic conductivity of (alkali metal)-(alkali halide) systems. Then, the electronic conductivity of cryolitic melts can be predicted from the parameters found for fluorides.

### 3.3 Results and discussion

**Model parametrization and validation** According to the present model, the electronic conductivity is described by the electron mean free path ( $\Lambda_e$ ) and the electrochemical potential  $\mu$ . The electron mean free path is approximated by combining Eq. 3.6 and Eq. 3.7 with the cation-cation and metal-metal first and second nearest neighbours distances taken from experimental or simulated partial radial distribution functions. Both first and second nearest neighbours distances for the systems studied in this work are listed in Table 3.1, along with the consolute temperatures and compositions, as they are used to formulate the electrochemical potential above and below the consolute temperature.

The electrochemical potential is described via  $\mu_0$  (which is assumed constant for all systems),  $\mu^*$  and  $x^*$ . For monovalent (alkali metal)-(alkali halide) systems, the electrochemical potential is assumed to be dependent on the anion species only, above the consolute temperature. As stated above, the parameters describing the electrochemical potential should be derived from a multiobjective optimization procedure to simultaneously reproduce the electronic contribution to the total electrical conductivity of all systems of the same family of a given (alkali metal)-(alkali halide) system. First, note that, except for Na-NaI and Na-NaBr at very low Na composition ( $x_{Na} \leq 0.01$ ), the experimental electronic conductivity reported in the literature was measured indirectly, i.e. through the variation of conductivity between pure molten halide and that of halides containing metal. For each anion, very few experimental data are reported above the consolute temperature, in fact only one or two datasets are available for each common anion system (see Figures 2, 3 and 4). The parameters describing the electrochemical potential above the consolute temperature of monovalent (alkali metal)-(alkali halide) systems are reported in Table 3.2. For practical reasons, we have set the value of  $\mu_0$  to be identical for all systems. Note that caesium based systems, namely Cs-CsF, Cs-CsCl, Cs-CsBr and Cs-CsI, do not exhibit a stable miscibility gap (a metastable miscibility gap is probably present below the caesium salt liquidus). In this case, the electrochemical potential is assumed to be the same as other common anion systems. For instance, above the melting

Table 3.1 first and second cation (and metal) nearest neighbour distance for all (alkali metal)-(alkali halide) systems.  $d_{met}^1$  and  $d_{met}^2$  denote the first and second metal-metal nearest neighbours distances while  $d_{cat}^1$  and  $d_{cat}^2$  represents the cation-cations nearest neighbour distances. The nearest neighbours distances are experimental or simulated partial radial distribution functions listed as : <sup>a</sup> [109], <sup>b</sup> [110]), <sup>c</sup> [111], <sup>d</sup> [112]). For most bromide solutions, the second nearest neighbour cation-cation distance is not available in the literature, it is assumed to be twice the value of the first nearest neighbour distance and denoted by <sup>e</sup>. Both  $T_C$  and  $x_C$  are taken from experimental phase equilibria data : <sup>f</sup> [37], <sup>g</sup> [36], <sup>h</sup> [38], <sup>i</sup> [35] and <sup>j</sup> [39]. NA indicates that no phase equilibria data is available in the literature and — that the phase diagram of the corresponding system does not show a miscibility gap. The distances are expressed in Å and the temperature in K.

	$d_{met.}^1$	$d_{cat.}^1$	$d_{met.}^2$	$d_{cat.}^2$	$T_c$	$x_c$
Li-LiF	3.03 <sup>a</sup>	3.00 <sup>c</sup>	5.62 <sup>a</sup>	5.87 <sup>b</sup>	1603 <sup>f</sup>	0.40 <sup>f</sup>
Li-LiCl	3.03 <sup>a</sup>	3.90 <sup>c</sup>	5.62 <sup>a</sup>	7.17 <sup>b</sup>	NA	NA
Li-LiBr	3.03 <sup>a</sup>	4.12 <sup>c</sup>	5.62 <sup>a</sup>	7.82 <sup>b</sup>	NA	NA
Li-LiI	3.03 <sup>a</sup>	4.45 <sup>c</sup>	5.62 <sup>a</sup>	8.48 <sup>b</sup>	NA	NA
Na-NaF	3.64 <sup>a</sup>	3.50 <sup>c</sup>	6.91 <sup>a</sup>	6.80 <sup>b</sup>	1453 <sup>g</sup>	0.28 <sup>g</sup>
Na-NaCl	3.64 <sup>a</sup>	3.90 <sup>d</sup>	6.91 <sup>a</sup>	8.00 <sup>d</sup>	1353 <sup>g</sup>	0.50 <sup>g</sup>
Na-NaBr	3.64 <sup>a</sup>	4.56 <sup>c</sup>	6.91 <sup>a</sup>	9.12 <sup>e</sup>	1299 <sup>g</sup>	0.52 <sup>g</sup>
Na-NaI	3.64 <sup>a</sup>	4.83 <sup>b</sup>	6.91 <sup>a</sup>	9.02 <sup>b</sup>	1306 <sup>g</sup>	0.59 <sup>g</sup>
K-KF	4.53 <sup>a</sup>	3.87 <sup>b</sup>	8.47 <sup>a</sup>	7.62 <sup>b</sup>	1177 <sup>h</sup>	0.20 <sup>h</sup>
K-KCl	4.53 <sup>a</sup>	4.80 <sup>d</sup>	8.47 <sup>a</sup>	8.70 <sup>d</sup>	1063 <sup>i</sup>	0.39 <sup>i</sup>
K-KBr	4.53 <sup>a</sup>	4.65 <sup>c</sup>	8.47 <sup>a</sup>	9.30 <sup>e</sup>	1001 <sup>i</sup>	0.44 <sup>i</sup>
K-KI	4.53 <sup>a</sup>	5.12 <sup>b</sup>	8.47 <sup>a</sup>	9.83 <sup>b</sup>	990 <sup>i</sup>	0.50 <sup>i</sup>
Rb-RbF	4.88 <sup>a</sup>	4.02 <sup>b</sup>	9.10 <sup>a</sup>	7.91 <sup>b</sup>	1063 <sup>j</sup>	0.21 <sup>j</sup>
Rb-RbCl	4.88 <sup>a</sup>	4.80 <sup>d</sup>	9.10 <sup>a</sup>	9.40 <sup>d</sup>	979 <sup>j</sup>	0.37 <sup>j</sup>
Rb-RbBr	4.88 <sup>a</sup>	4.72 <sup>c</sup>	9.10 <sup>a</sup>	9.44 <sup>e</sup>	910 <sup>j</sup>	0.44 <sup>j</sup>
Rb-RbI	4.88 <sup>a</sup>	5.15 <sup>c</sup>	9.10 <sup>a</sup>	10.51 <sup>b</sup>	907 <sup>j</sup>	0.51 <sup>j</sup>
Cs-CsF	5.22 <sup>a</sup>	4.32 <sup>b</sup>	9.84 <sup>a</sup>	8.42 <sup>b</sup>	—	—
Cs-CsCl	5.22 <sup>a</sup>	3.90 <sup>d</sup>	9.84 <sup>a</sup>	9.59 <sup>b</sup>	—	—
Cs-CsBr	5.22 <sup>a</sup>	5.07 <sup>b</sup>	9.84 <sup>a</sup>	9.88 <sup>b</sup>	—	—
Cs-CsI	5.22 <sup>a</sup>	5.58 <sup>b</sup>	9.84 <sup>a</sup>	10.46 <sup>b</sup>	—	—

temperature of CsF, the electrochemical potential describing the electronic conductivity of Cs-CsF is the same as that of K-KF above its consolute temperature.



Table 3.2 Parameters describing the electrochemical potential model (Eq. 3.9) above the consolute temperature of monovalent (alkali metal)-(alkali halide) systems.

	$\mu_0$ (eV)	$\mu^*$ (eV)	$x^*=x_c/2$
Fluorides	-1.617	0.652	0.149
Chlorides	-1.617	0.352	0.173
Bromides	-1.617	0.363	0.164
Iodides	-1.617	0.283	0.213

Table 3.3 Parameters describing the electrochemical potential model (Eq. 3.9) below the consolute temperature of monovalent (alkali metal)-(alkali halide) systems. Both  $x^*$  and  $x_S$ , used for the parametrization at the corresponding temperature, are taken from the phase equilibria data reported by Bredig and Bronstein [36].

System	T (K)	$\mu_0$ (eV)	$\mu^*$ (eV)	$x^*=x_M$	$x_S$
Na-NaCl	1123	-1.617	0.00587	0.950	0.036
	1163	-1.617	0.00806	0.936	0.049
	1173	-1.617	0.00889	0.932	0.052
Na-NaBr	1073	-1.617	0.00441	0.954	0.046
	1163	-1.617	0.00792	0.920	0.083
	1173	-1.617	0.00851	0.914	0.090
Na-NaI	973	-1.617	0.00193	0.981	0.028
	1028	-1.617	0.00222	0.980	0.042
	1073	-1.617	0.00307	0.973	0.060
	1173	-1.617	0.00627	0.952	0.137

Table 3.3 reports the parameters describing the electrochemical potential model (Eq. 3.9) for systems for which experimental data were available below the consolute temperature. These parameters were obtained following the procedure described above. Lastly, in Table 3.4 we report the parameters describing  $P_{1 \rightarrow 2}$ , the probability of interaction between the free electrons and the second nearest neighbour cation and metal (Eq. 3.8). These parameters were determined in order to reproduce the experimental electronic conductivity at higher metal content ( $x_{met} \geq 0.05$ ).

In order to evaluate the reliability of the proposed model, we have compared the calculated electronic conductivity obtained with the present model with all experimental data available for monovalent (alkali metal)-(alkali halide) system. In general, the electronic conductivity is not measured directly, it is derived from the variation of the electrical conductivity between

Table 3.4 Parameters describing  $P_{1\rightarrow 2}$  the model of the probability of interaction between free electrons and the second cation and metal nearest neighbour (Eq. 3.8).

System	T (K)	$\epsilon_{1\rightarrow 2}$	$x_{1\rightarrow 2}$
K-KF	1183	1.750	0.080
K-KCl	1093	1.397	0.173
K-KBr	1033	2.039	0.120
	1143	2.394	0.120
K-KI	973	1.159	0.214
	1073	1.328	0.214
	1173	1.542	0.214
Cs-CsCl	923	3.207	0.060
Cs-CsI	923	4.351	0.060

the pure and the molten salt containing metal. Most of the time the resistivity is measured via the two and four electrodes technique [46, 60, 58]. At first glance, it is surprising to find only few experimental datasets in literature. In fact, the main experimental limitations when measuring the conductivity of metal-molten salts mixture are caused by (i) the high reactivity of alkali metals with oxygen (forming very stable oxides) and (ii) the volatility of alkali metals at high temperature [15]. For very dilute mixtures, with metal concentration less than 1 mol%, Haarberg et al. [60, 59] developed a method, similar to the Wagner polarisation technique for solids [61], to directly measure the electronic conductivity of metal-molten salt systems. The Haarberg method is complementary to the two and four electrodes technique as it enables the exploration of the electronic conductivity in very dilute mixtures. Unfortunately, only the electronic conductivity of Na-NaBr and Na-NaI were directly measured with the Haarberg’s technique. As shown in Figure 3 and Figure 4, both experimental methods report very close electronic conductivity values in the metal dilute region for both Na-NaBr and Na-NaI.

First, in Figure 2 we compare the electronic conductivity of K-KCl calculated with the present model with the experimental dataset reported by Bronstein et al. [53] and EMT predictions. Up to about  $x_K = 0.1$ , the model describes accurately the electronic conductivity considering a first nearest neighbours description of the electron mean free path, i.e.  $P_{1\rightarrow 2} = 0$  in Eq. 3.6. At higher metal composition concentration, it is necessary to take into account the second nearest neighbours contribution in the electron mean free path. The EMT model predicts accurately the composition dependence of the electronic conductivity up to  $x_K = 0.005$ , i.e. the model may likely be valid to predict the electronic conductivity of mixtures very dilute in metal. The parameters describing the electrochemical potential of fluorides are derived from a single set of experimental data reported for K-KF by Bronstein et al. [53]. At first glance,

the fact that the parameters are based on only a few data would suggest a potential large uncertainty in predicting the electronic conductivity of other (alkali metal)-(fluoride) systems, especially those involved in cryolitic melts, namely Na-NaF and Li-LiF. However, as discussed further below, the electrochemical potential predicted for Na-NaF around the working temperature of industrial Al electrolysis cells (1233 K–1258 K) allows an accurate estimation of the electronic conductivity of cryolitic melts.

In Figure 3 and Figure 4, the calculated electronic conductivity is compared to experimental data for other monovalent (alkali metal)-(alkali halide) solutions. One can see that the proposed model reproduces accurately all the available experimental datasets. The prediction of the temperature dependence of the electronic conductivity is accurate, even if for some systems, experimental data are very scattered, making estimations difficult. Experimental data are reported above the consolute temperature for K-KI, K-KCl, Cs-CsCl, Cs-CsI and K-KBr. Therefore, according to the present formalism, Cs-CsCl and K-KCl share an identical electrochemical potential. The same applies to Cs-CsI with K-KI, K-KBr being the only bromide system for which experimental electronic conductivity is reported above the consolute temperature. The good accuracy obtained by the proposed model, reproducing simultaneously all the experimental datasets, demonstrates the transferability of the electrochemical potential within common ion systems. The electronic conductivity of Na-NaCl, Na-NaI and Na-NaBr were measured below the consolute temperature. A good accuracy is obtained for these systems, showing (i) the transferability of the electrochemical potential below  $x_S/2$  and (ii) the assumption that below  $T_C$  the metallic transition occurs at  $x^*=x_M$ .  $x_{1\rightarrow2}$  (the composition beyond which it is necessary to take into account the interaction between free electrons and the second nearest neighbour cations and metals) varies from 0.06 for Cs-CsCl and Cs-CsI to 0.214 for K-KI (see Table 3.4). Therefore, above  $x_{met} = 0.05$ , the electronic conductivity cannot, strictly speaking, be predicted accurately. Contrary to  $\mu$ ,  $P_{1\rightarrow2}$  is not transferable to other common anion systems. More specifically, concerning the aluminum electrolysis cells, the electronic conductivity of Li-LiF and Na-NaF can, in principle, be predicted only up to about  $x_{met} = 0.05$ . In most industrial processes, only a very low concentration of metal is dissolved in the electrolyte and the key properties is not the electronic conductivity but rather its variation with metal content. In Figure 5 the calculated variation of electronic conductivity at very low metal dilution, denoted by  $(d\sigma/dx_{met})_{x\rightarrow0}$ , is compared to that deduced from experimental data for all studied systems. Except for K-KI at 973 K the calculated  $(d\sigma/dx_{met})_{x\rightarrow0}$  is in good agreement with experiments within 15 % of discrepancy, considered as the experimental error. This error value is even conservative given the experimental error on  $\sigma_e$  and the data dispersion between the two different authors. Such agreement demonstrates the reliability of the proposed model and the physical assumption behind it.

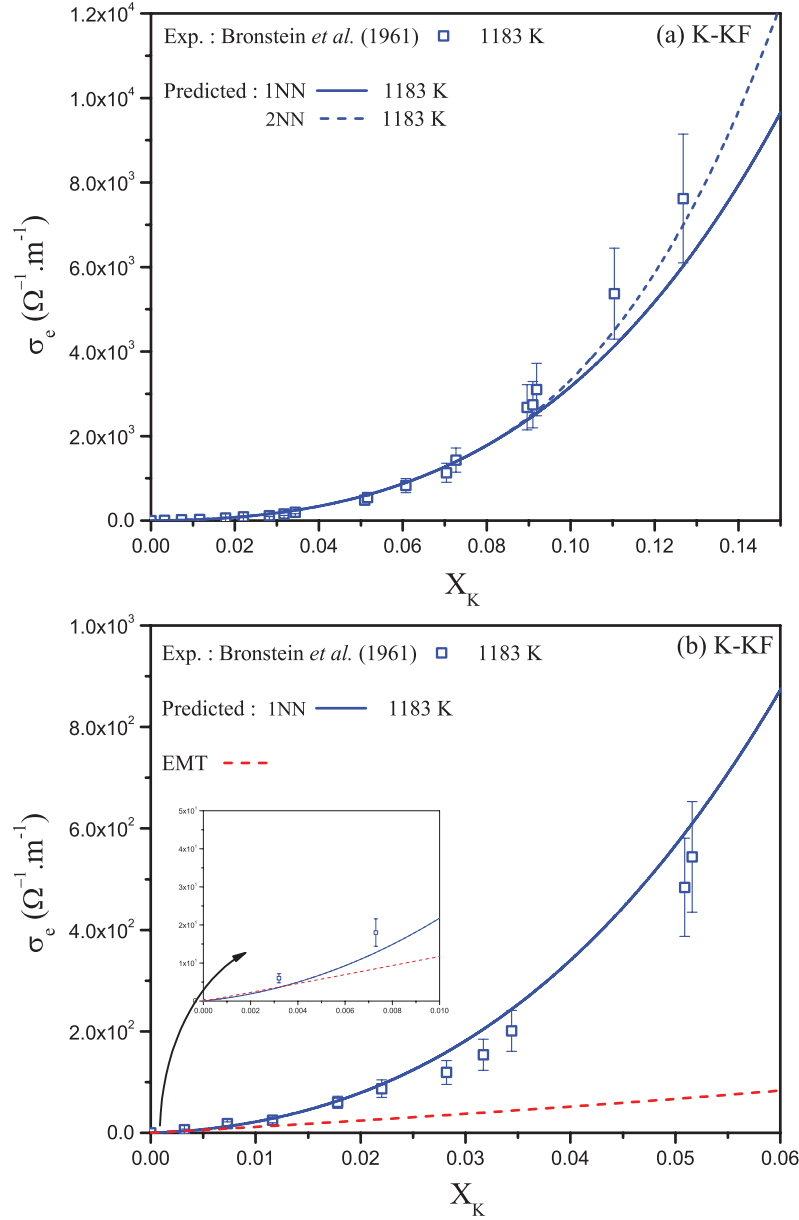


Figure 3.2 Calculated electronic conductivity of the K-KF system as a function of K content at 1183 K in comparison with experimental data (solid square) reported by Bronstein *et al.* [53]. The upper figure (a) represents the electronic conductivity up to  $x_K = 0.15$ , where the solid line represents the predicted conductivity under the nearest neighbour (1NN) approximation of the electron mean free path and the dashed line with second nearest neighbour (2NN) approximation (see Eq. 3.6). The bottom figure (b) is a close-up representation of the electronic conductivity up to  $x_K = 0.06$  in comparison with the EMT model (dashed line). The error bars corresponds to 15 % of uncertainty.

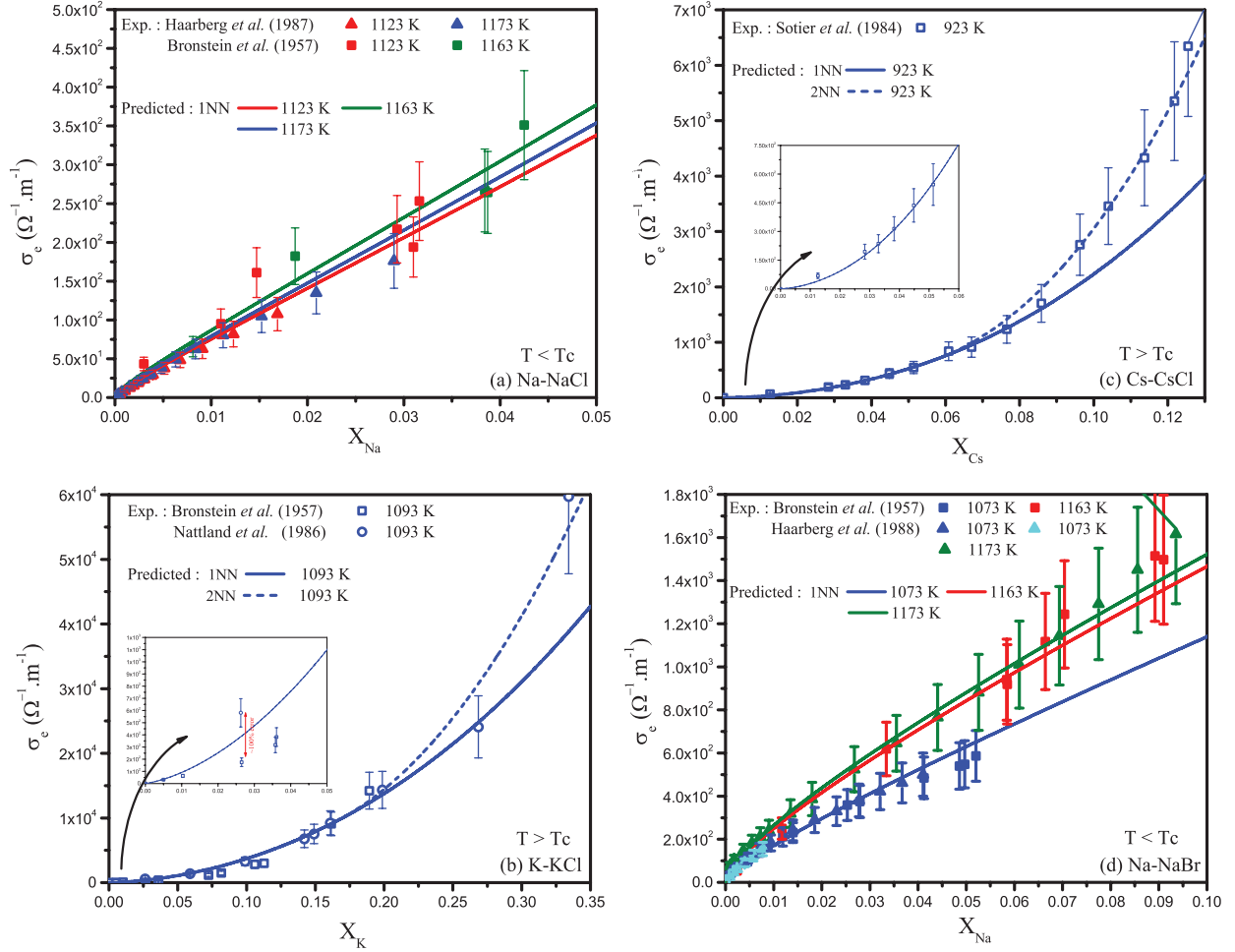


Figure 3.3 Calculated electronic conductivity of Na-NaCl (a), K-KCl (b), Cs-CsCl (c) and Na-NaBr as a function of metal content at different temperatures in comparison with experimental data (open symbols). The solid line represents the predicted conductivity under the nearest neighbour (1NN) approximation of the electron mean free path and the dashed line with second nearest neighbour (2NN) approximation, only for K-KCl and Cs-CsCl for which experimental data is available in a wide range of metal composition. The insight graph represents the electronic conductivity up to  $x_{\text{met}} = 0.05$ . Experimental data are referenced as follows : Haarberg et al. (1987) [59], Bronstein et al.(1957) [52], Nattland et al.(1986) [46], Sotier et al.(1984) [58] and Haarberg et al.(1988) [60]. Note that only the electronic conductivity of Na-NaBr up to  $x_{\text{Na}} = 0.01$  (open up blue triangle) was measured by Haarberg [60] via the Wagner polarisation technique. All the other experimental data were obtained from the two and four electrodes technique. The error bars correspond to 15 % uncertainty for all systems.

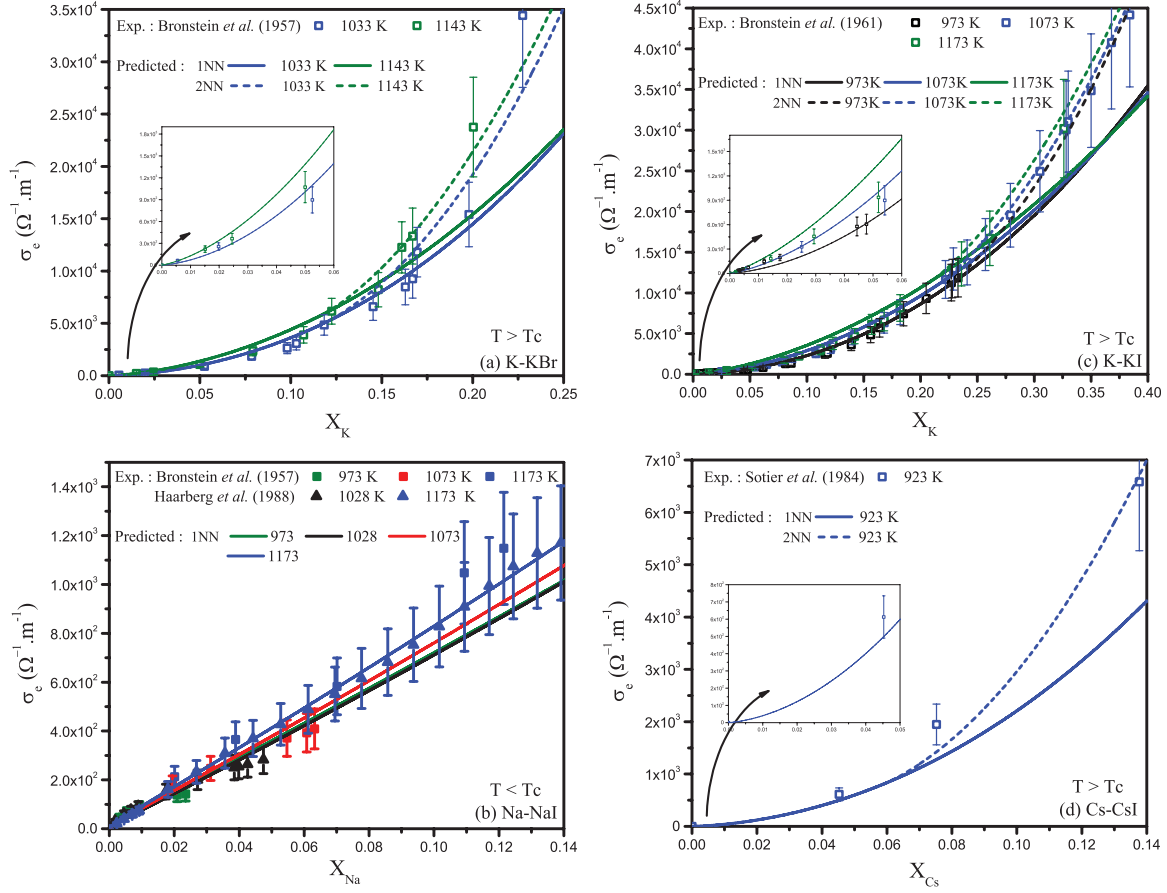


Figure 3.4 Calculated electronic conductivity of K-KBr (a), Na-NaI (b), K-KI (c) and Cs-CsI as a function of metal content at different temperatures in comparison with experimental data (open symbols). The solid line represents the predicted conductivity under the nearest neighbour (1NN) approximation of the electron mean free path and the dashed line with second nearest neighbour (2NN) approximation. The insight graph represents the electronic conductivity up to  $x_{met.} = 0.05$ . Experimental data are referenced as follows : Bronstein *et al.*(1957) [52], Sotier *et al.*(1984) [58], Bronstein *et al.*(1961) [53] and Haarberg *et al.*(1988) [60]. Note that only the electronic conductivity of Na-NaI up to  $x_{Na} = 0.01$  (open up blue triangle) was measured by Haarberg [60] via the Wagner polarisation technique. All the other experimental data were obtained from the two and four electrodes technique. The error bars correspond to 15 % uncertainty for all systems.

Figure 3.5 Predicted vs. Experimental slope of the electronic conductivity versus composition at very low metal concentration,  $(d\sigma/dx_{met})_{x \rightarrow 0}$ , for several temperatures. The error bars of the experimental slope correspond to a conservative value of 15%. The solid symbols represent the systems at the temperature below  $T_C$  while the open symbols represent those above  $T_C$ .

Table 3.5 Calculated parameters describing the electrochemical potential of Li-LiF, Na-NaF and K-KF for several temperature between the melting temperature of the molten salt and the consolute temperature of the binary system. Consolute temperatures are given in Table 3.1. The melting temperature of pure LiF is 1121 K, 1268 K for NaF and 1131 K for KF [113]. Both  $x^*$  and  $x_S$  are taken from experimental phase equilibria data : <sup>a</sup> [37], <sup>b</sup> [36], <sup>c</sup> [38].

System	T (K)	$\mu_0$ (eV)	$\mu^*$ (eV)	$x^*$	$x_S$
Li-LiF	$T_m$	-1.617	0.00315	0.985 <sup>a</sup>	0.005 <sup>a</sup>
	1173	-1.617	0.00784	0.962 <sup>a</sup>	0.009 <sup>a</sup>
	1223	-1.617	0.00962	0.953 <sup>a</sup>	0.011 <sup>a</sup>
	1273	-1.617	0.0123	0.939 <sup>a</sup>	0.015 <sup>a</sup>
	1323	-1.617	0.0146	0.926 <sup>a</sup>	0.022 <sup>a</sup>
	1373	-1.617	0.0194	0.901 <sup>a</sup>	0.030 <sup>a</sup>
	1423	-1.617	0.0247	0.871 <sup>a</sup>	0.044 <sup>a</sup>
	1473	-1.617	0.0332	0.824 <sup>a</sup>	0.066 <sup>a</sup>
	1523	-1.617	0.0449	0.760 <sup>a</sup>	0.102 <sup>a</sup>
	1573	-1.617	0.0704	0.635 <sup>a</sup>	0.168 <sup>a</sup>
Na-NaF	$T_c$	-1.617	0.652	0.149	—
	$T_m$	-1.617	0.0356	0.789 <sup>b</sup>	0.031 <sup>b</sup>
	1273	-1.617	0.0373	0.77 <sup>b</sup>	0.034 <sup>b</sup>
	1298	-1.617	0.0425	0.746 <sup>b</sup>	0.039 <sup>b</sup>
	1310	-1.617	0.0459	0.730 <sup>b</sup>	0.044 <sup>b</sup>
	1323	-1.617	0.0489	0.717 <sup>b</sup>	0.046 <sup>b</sup>
	1348	-1.617	0.0574	0.679 <sup>b</sup>	0.058 <sup>b</sup>
	1373	-1.617	0.0672	0.638 <sup>b</sup>	0.070 <sup>b</sup>
	1398	-1.617	0.0842	0.575 <sup>b</sup>	0.087 <sup>b</sup>
	1423	-1.617	0.113	0.485 <sup>b</sup>	0.115 <sup>b</sup>
K-KF	$T_c$	-1.617	0.652	0.149	—
	$T_m$	-1.617	0.151	0.483 <sup>c</sup>	0.058 <sup>c</sup>
	1143	-1.617	0.169	0.446 <sup>c</sup>	0.066 <sup>c</sup>
	1153	-1.617	0.189	0.409 <sup>c</sup>	0.080 <sup>c</sup>
	1163	-1.617	0.221	0.360 <sup>c</sup>	0.100 <sup>c</sup>
	1173	-1.617	0.290	0.284 <sup>c</sup>	0.140 <sup>c</sup>
	$T_c$	-1.617	0.652	0.149	—

The optimization procedure below the consolute temperature is not simple. To make the model easier to implement, the following form can be applied to represent the temperature dependence for  $\mu^*$  :

$$\mu^*(T) = t \cdot e^{uT} \quad T < T_C \quad (3.11)$$

Both  $t$  and  $u$  parameters are determined by fitting the calculated  $\mu^*$  on Eq. 3.11. To achieve



this 10 temperatures between  $T_C$  and the salt melting temperature were considered. The parameters obtained for Na based halide plus Li-LiF and K-KF are presented in Table 3.6.

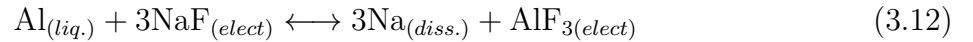
Table 3.6 Parameters describing the temperature dependence of the  $\mu^*$  via Eq. 3.11 for Na based halide plus LiF and KF from  $T_C$  to the salt melting temperature

	t	u
Li-LiF	$1.42 \cdot 10^{-5}$	$5.31 \cdot 10^{-3}$
Na-NaF	$4.69 \cdot 10^{-6}$	$7.02 \cdot 10^{-3}$
K-KF	$5.93 \cdot 10^{-9}$	$1.50 \cdot 10^{-2}$
Na-NaCl	$1.87 \cdot 10^{-6}$	$7.17 \cdot 10^{-3}$
Na-NaBr	$2.29 \cdot 10^{-6}$	$7.08 \cdot 10^{-3}$
Na-NaI	$1.11 \cdot 10^{-6}$	$7.49 \cdot 10^{-3}$

### Model parameters for molten fluorides and prediction of electronic conductivity in cryolitic melts

The experimental dataset reporting the electronic conductivity of (alkali metal)-(fluoride) systems is from Bronstein et al. [53] for the K-KF system. Fortunately, the electronic conductivity of K-KF was measured above the consolute temperature and in a wide range of compositions, this allows an accurate formulation of the electrochemical potential (via the parameters for fluorides in Table 3.2). From the Bronstein et al. data, the electrochemical potential of Li-LiF, Na-NaF and K-KF were formulated below the consolute temperature according to the procedure described above. The parameters describing  $\mu$  for these 3 systems are given in Table 3.5 for several temperatures between the melting temperature of the molten salt and the consolute temperature of the binary systems.

The parameters determined for fluorides can be then used to predict the electronic conductivity of cryolitic melts. In the Hall-Heroult process, aluminum is in direct contact with the electrolyte and has a significant solubility in cryolitic melts, at least up to 0.05 wt.% in standard electrolyte [114]. Moreover, Al reacts with the electrolyte to form Na according to the equilibrium exchange reaction :



The Gibbs energy associated with this reaction is  $\Delta g = 1.961 \cdot 10^5 + 3.2T$  J/mol in the range of working temperature of industrial Al electrolysis cells (1233 K–1258 K). Similar reactions occur with LiF and KF. Therefore, both Al and Na (plus potentially Li and K for non conventional electrolytes) are the metals dissolved in the cryolitic melts and are thus the source of free electrons. As suggested by several studies [115, 116, 117, 118, 119], in terms of free electrons concentration, Al is equivalent to Na. The equivalent Na mole amount  $n_{Na}^{eq}$

is determined from the elemental composition of each species constituting the cryolitic melt. Within the NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na System, the mole ( $n$ ) balance equation is written as the following set of equations :

$$\begin{cases} n_{Na} = n_{NaF} + n_{Na}^{eq} \\ n_F = 3n_{AlF_3} + n_{NaF} \\ n_O = 3n_{Al_2O_3} \\ n_{Al} = n_{AlF_3} + 2n_{Al_2O_3} \end{cases} \quad (3.13)$$

Solving this mole balance lead to express  $x_{Na}^{eq}$  as :

$$n_{Na}^{eq} = n_{Na} - n_F + 3n_{Al} - 2n_O \quad (3.14)$$

Then, equivalent Na mole fraction,  $x_{Na}^{eq}$ , is simply deduce from :

$$x_{Na}^{eq} = \frac{n_{Na}^{eq}}{n_{Na}^{eq} + n_{NaF}} \quad (3.15)$$

note that  $n_{NaF} + n_{Na}^{eq} = n_{Na}$ .

The only experimental published work measuring the electronic conductivity of cryolitic melts was performed by Haarberg et al. [64] for the system NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, saturated in alumina between 1273 K to 1310 K for a cryolitic ratio (denoted by CR and defined as :  $x_{NaF}/x_{AlF_3}$ ), range lying between 3 (pure cryolite) and 2.2. Haarberg et al. measured the difference of electronic conductivity between the melts with and without metals and reported it as a function of Na activity. The Na activity and the ionic conductivity of the metal-free melts was not measured but deduced from literature. The ionic conductivity being from Hives et al. [81] while the thermodynamic data were taken from the work of Stull et al. and Sterten et al. [120, 121]. The fact that the electronic conductivity and the metal content were not measured directly leads to significant errors in the estimation of both the activity of Na and electronic conductivity. To compare our predicted electronic conductivity with experiments, we first calculated the equivalent Na composition, corresponding to the Na activity reported by Haarberg et al. [64]. This was achieved through the calculation of elemental mole amount of all species in alumina saturated melts as a function of CR, at 1273 K, 1296 K and 1310 K. The calculations were performed via FactSage software and FThall database [113]. The experimental electronic conductivity and the Na activity are reported in Table 3.7 along with the calculated  $x_{Na}^{eq}$ . For the range of composition explored by Haarberg et al. the amount of alumina dissolved in the based cryolitic melts is rather constant :  $(12 \pm 0.2)$  wt.%. Then, the experimental electronic conductivity is compared with the electronic conductivity of Na-NaF

as a function of equivalent Na concentration at the corresponding temperatures as show in Figure 6.

Table 3.7 Experimental electronic conductivity as a function of Na activity ( $a_{Na}$ ) as reported by Haarberg et al. [64] for a base cryolitic melts ( $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) saturated in alumina for different cryolitic ratios (CR) and temperatures. The corresponding equivalent Na mole fraction  $x_{Na}^{eq}$  was calculated via the FactSage software and FThall database [113]. The electronic conductivity is expressed in  $\Omega^{-1}.m^{-1}$  and the temperature in K.

CR	T	$a_{Na}$ [64]	$\sigma_e$ [64]	$x_{Na}^{eq}$ [113]
3.0	1273	0.088	89	0.00750
	1296	0.117	130	0.00932
	1310	0.140	153	0.01080
2.6	1273	0.053	71	0.00720
	1296	0.071	99	0.00877
	1310	0.086	116	0.00994
2.4	1273	0.039	67	0.00716
	1296	0.053	99	0.00858
	1310	0.063	114	0.00962
2.2	1273	0.027	42	0.00706
	1296	0.037	66	0.00842
	1310	0.044	77	0.00937

The agreement between the predicted and the experimental conductivity is good, given the potential errors, inherent to the experiment and induced by the fact that the activity of Na and ionic conductivity were not measured but taken from other experiential work which could have been performed under different conditions. To simplify, we have used a value of 15% of error on conductivity and composition measurements, this value is possibly an underestimation of reality. This good agreement with our proposed model proves, at first glance, its reliability as it can predict quite accurately the electronic conductivity of complex systems. Nevertheless, the composition dependence of the electronic conductivity do no agree well with the reported experimental data. Indeed, according to Haarberg et al. [64] the average value of  $\partial\sigma_e/\partial x_{Na}^{eq}$  varies from  $105712 \Omega^{-1}.m^{-1}.K^{-1}$  at 1273 K to  $42809 \Omega^{-1}.m^{-1}.K^{-1}$  at 1310 K. These values are at least one order of magnitude higher than those observed for other metals-halides systems (see Figure 5). For comparison, for the Na-NaF system  $\partial\sigma_e/\partial x_{Na}^{eq}$  varies from  $7648 \Omega^{-1}.m^{-1}.K^{-1}$  at 1273 K to  $8710 \Omega^{-1}.m^{-1}.K^{-1}$  at 1310 K. A such high experimental values of  $\partial\sigma_e/\partial x_{Na}^{eq}$  can be simply explained by the large potential error in both electronic conductivity and Na activity. In all cases, the electronic conductivity of the cryolitic melts for  $CR = 3$  seems to be underestimated by our model at 1296 K and 1310 K, however very close to be within the margin of error.

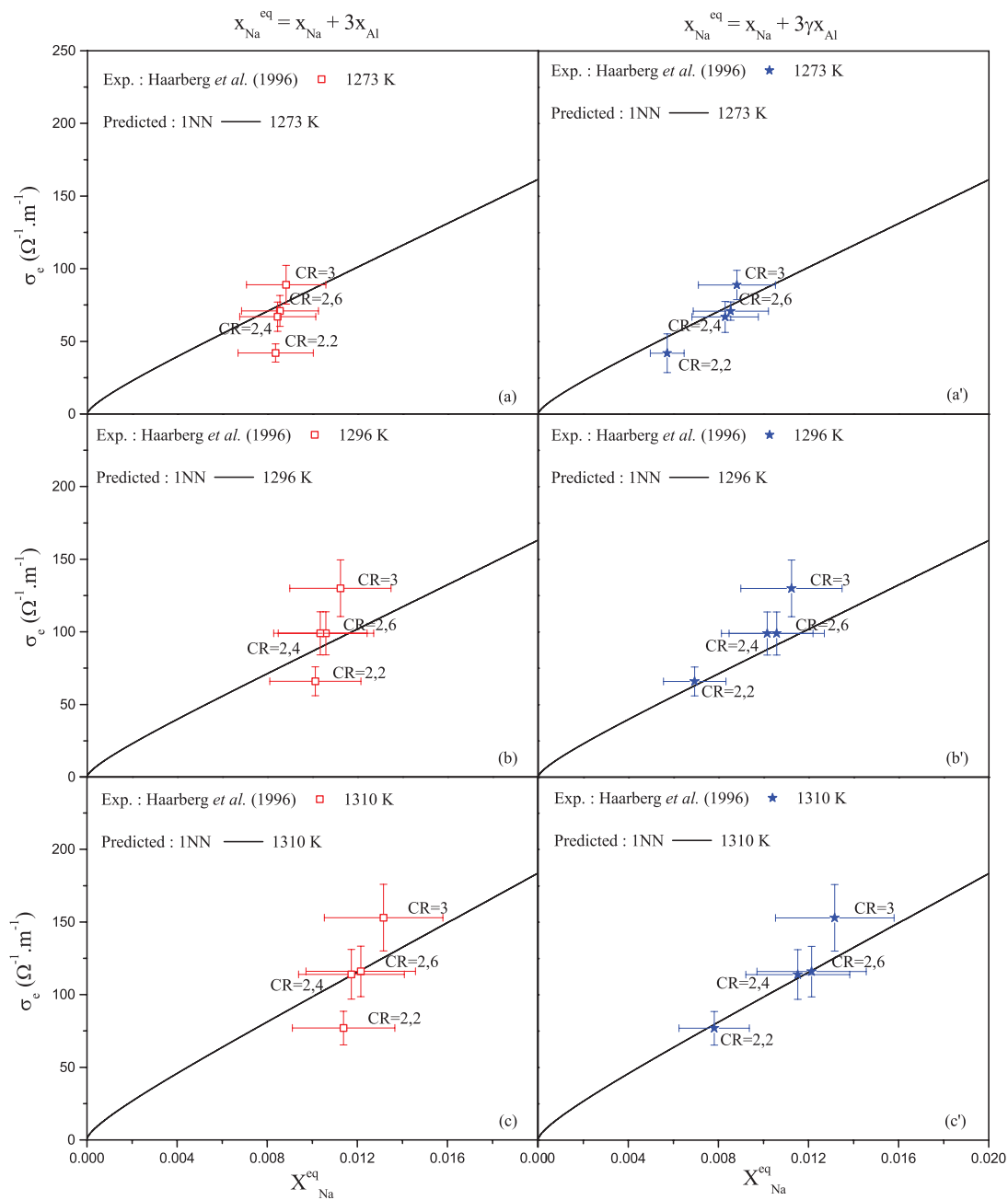


Figure 3.6 Predicted electronic conductivity of base cryolitic melts,  $NaF-AlF_3-Al_2O_3$ , saturated in alumina for 4 different CR and 3 different temperatures as a function of metal content in comparison with experimental data reported by Haarberg et al. [64] at the same temperature. The metal content is expressed as equivalent Na mole fraction ( $x_{Na}^{eq}$ ).

Table 3.8 Electronic conductivity  $\sigma_e$  and electronic transport number  $t_e$  of different base cryolitic melts, i.e. NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, containing 2.5 wt.% of alumina as a function of LiF and KF at 1273 K for different initial CRs (i.e without LiF or KF). The ionic conductivity is from the critical assessment reported by Hives et al. [82] and the electronic conductivity is calculated by the present model. The values of conductivity are expressed in  $\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$  while the electronic transport numbers are given in %. LiF and KF are in wt.%.

CR <sub>i</sub>	LiF	KF	$x_{Met}^{eq}$	$\sigma_e$	$\sigma_i$ [82]	$t_e$
3	0.00	0.00	0.00640	58.5	266.7	18.0
3	0.00	1.62	0.00653	58.7	265.9	18.1
3	0.00	3.26	0.00667	59.0	265.1	18.2
3	0.00	4.91	0.00683	59.3	264.2	18.3
3	0.00	6.56	0.00700	59.7	263.4	18.5
3	0.00	8.23	0.00718	60.2	262.6	18.7
3	0.00	9.92	0.00738	60.8	261.7	18.9
3	0.73	0.00	0.00620	56.0	269.1	17.2
3	1.48	0.00	0.00600	53.6	271.5	16.5
3	2.25	0.00	0.00581	51.3	274.1	15.8
3	3.04	0.00	0.00562	49.0	276.7	15.0
3	3.86	0.00	0.00544	46.8	279.4	14.3
3	4.69	0.00	0.00526	44.7	282.3	13.7
3	5.55	0.00	0.00509	42.6	285.2	13.0
3	6.43	0.00	0.00491	40.6	288.3	12.4
3	7.34	0.00	0.00474	38.7	291.5	11.7
3	8.27	0.00	0.00458	36.9	294.8	11.1
3	9.23	0.00	0.00442	35.1	298.2	10.5
2.5	0.00	0.00	0.00613	56.5	252.0	18.3
2.5	0.00	4.56	0.00644	56.4	249.8	18.4
2.5	0.00	6.11	0.00656	56.5	249.1	18.5
2.5	0.00	7.67	0.00670	56.7	248.3	18.6
2.5	0.00	9.25	0.00684	56.9	247.6	18.7
2.5	2.83	0.00	0.00549	48.0	260.7	15.5
2.5	5.16	0.00	0.00502	42.2	268.2	13.6
2.5	7.70	0.00	0.00457	36.8	276.6	11.7
2.5	10.49	0.00	0.00414	31.9	286.1	10.0
2.4	0.00	0.00	0.00609	56.2	248.8	18.4
2.4	0.00	4.48	0.00637	55.9	246.6	18.5
2.4	0.00	6.00	0.00649	55.9	245.9	18.5
2.4	0.00	7.54	0.00661	56.0	245.2	18.6
2.4	0.00	9.10	0.00675	56.2	244.5	18.7

Table 3.9 Table 3.8 continued.

$\text{CR}_i$	LiF	KF	$x_{Met}^{eq}$	$\sigma_e$	$\sigma_i$ [82]	$t_e$
2.2	0.00	0.00	0.00603	55.7	242.0	18.7
2.2	0.00	1.42	0.00610	55.4	241.3	18.7
2.2	0.00	2.86	0.00618	55.2	240.7	18.7
2.2	0.00	4.31	0.00626	55.0	240.0	18.7
2.2	0.00	5.78	0.00635	54.9	239.3	18.7
2.2	0.00	7.27	0.00646	54.9	238.7	18.7
2.2	0.00	8.77	0.00657	54.9	238.0	18.7
2.2	0.00	10.29	0.00669	55.0	237.3	18.8
2.2	0.64	0.00	0.00589	53.6	243.9	18.0
2.2	1.30	0.00	0.00574	51.6	245.8	17.4
2.2	1.97	0.00	0.00559	49.6	247.8	16.7
2.2	2.67	0.00	0.00545	47.7	249.9	16.0
2.2	3.38	0.00	0.00530	45.8	252.1	15.4
2.2	4.12	0.00	0.00516	44.0	254.3	14.7
2.2	4.88	0.00	0.00502	42.2	256.7	14.1
2.2	5.66	0.00	0.00488	40.4	259.1	13.5
2.2	6.47	0.00	0.00474	38.7	261.7	12.9
2.2	7.30	0.00	0.00460	37.0	264.3	12.3
2.2	8.15	0.00	0.00446	35.4	267.1	11.7
2.2	9.04	0.00	0.00433	33.8	269.9	11.1
2.2	9.95	0.00	0.00419	32.2	272.9	10.6
2	0.00	0.00	0.00600	55.4	234.7	19.1
2	0.00	4.12	0.00618	54.4	232.9	18.9
2	0.00	5.53	0.00625	54.2	232.3	18.9
2	0.00	6.96	0.00633	54.0	231.6	18.9
2	0.00	8.41	0.00642	53.8	231.0	18.9
2	2.55	0.00	0.00545	47.8	242.1	16.5
2	4.67	0.00	0.00505	42.4	248.4	14.6
2	6.99	0.00	0.00465	37.3	255.4	12.7
2	9.55	0.00	0.00425	32.6	263.5	11.0

Lastly, as a practical application of the present model for the primary aluminum production industry, we have calculated the variation of the total conductivity of the base electrolyte not saturated in alumina but containing 2.5 wt.% of alumina when adding either LiF or KF up to about 10 wt.%. The electronic conductivity is calculated based on the parameters for the electrochemical potential given in Table 3.5. When either KF or LiF are involve in the cryolitic melts, one can define an equivalent metal mole content similar according to :

$$n_{Met}^{eq} = n_{Na} - n_F + 3n_{Al} - 2n_O + n_{Li(K)} \quad (3.16)$$

Then, equivalent metal mole fraction,  $x_{Met}^{eq}$ , can be defined in two different way as :

$$x_{Met}^{eq} = \frac{n_{Na}^{eq}}{n_{Na}^{eq} + n_{NaF} + n_{LiF(KF)}} = \frac{n_{Li(K)}^{eq}}{n_{Li(K)}^{eq} + n_{NaF} + n_{LiF(KF)}} \quad (3.17)$$

note that in this case, the sum  $n_{Na} + n_{Li(K)}$  is equal to  $n_{NaF} + n_{Na}^{eq} + n_{LiF(KF)}$  and  $n_{NaF} + n_{Li(K)}^{eq} + n_{LiF(KF)}$  at the same time.

Then, assuming that the electron mean free path varies linearly with Li and Na content, one can define the electronic conductivity of the Li(or K) containing cryolitic melts as :

$$\sigma_e = x_{Li(K)} \sigma_e^{Li(K)-LiF(KF)} (x_{Met}^{eq}) + x_{Na} \sigma_e^{Na-NaF} (x_{Met}^{eq}) \quad (3.18)$$

where  $\sigma_e^{Li(K)-LiF(KF)}$  is the electronic conductivity of either Li-LiF or K-KF and  $\sigma_e^{Na-NaF}$  is the electronic conductivity of Na-NaF as a function of metal content

In Table 3.8, for different amounts of LiF and KF we report the electronic conductivity and the electronic transport number defined as the ratio :  $t_e = \frac{\sigma_e}{\sigma_e + \sigma_i}$ , where the ionic conductivity is taken from the critical assessment of Hives et al. [82].

The electronic transport number lies in the range 10 % to 20 % and significantly decreases as the amount of LiF in cryolitic melts increases. The addition of KF does not significantly affect the electronic transport number of the cryolitic melts, even though it slightly increases it, maximum 1% for higher CR (which is smaller that the expected margin of error). At first sight, this is somewhat counter-intuitive, one would expect that the addition of LiF would increase the electronic conductivity. In fact, both Li-LiF and K-KF have a lower electronic conductivity than Na-NaF at 1273 K while above their consolute temperature, at the same metal level, the electronic conductivity respects the following hierarchy : Li-LiF  $\succeq$  Na-NaF  $\succeq$  K-KF. To illustrate this, the electronic conductivity of Li-LiF, Na-NaF and K-KF as a function of metal content at 1223 K and 1253 K and at the consolute temperature and 30 K

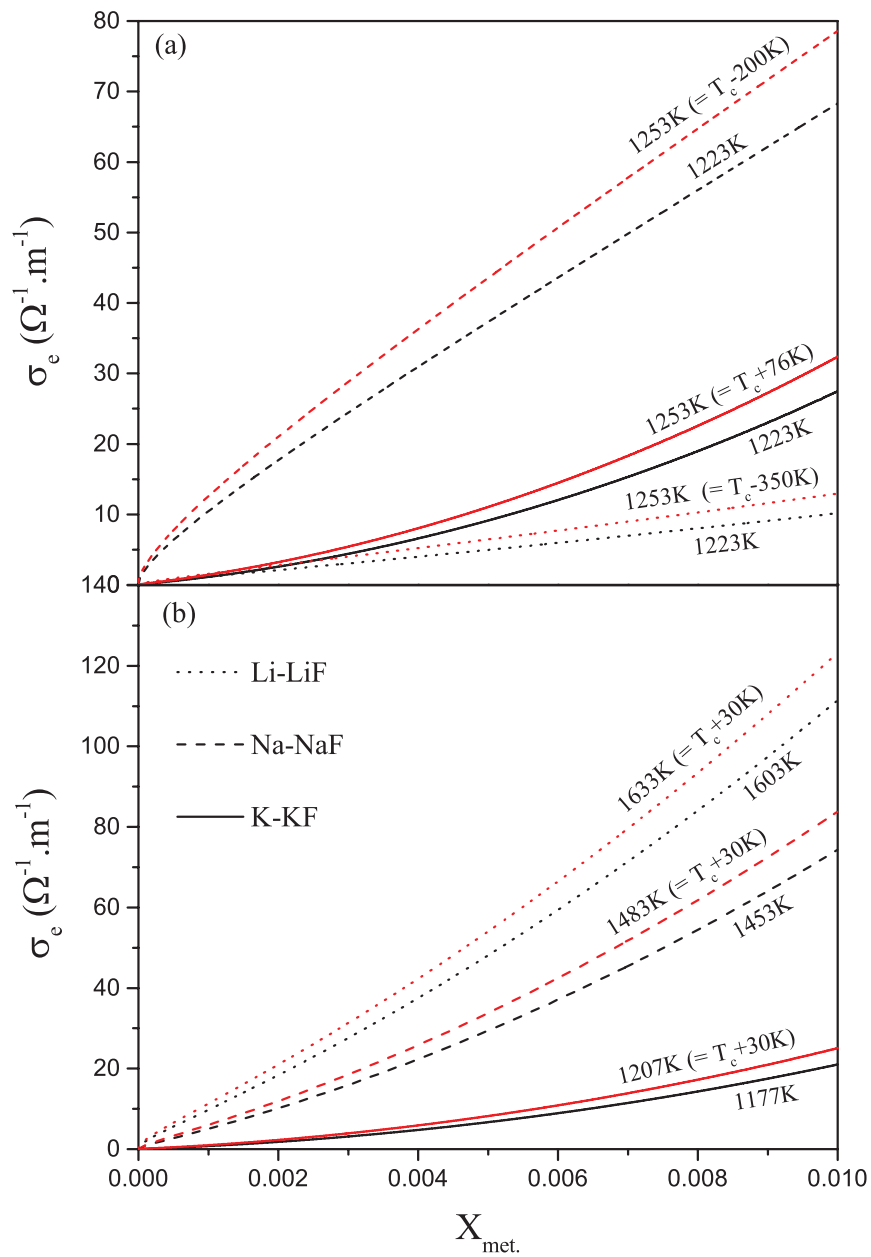


Figure 3.7 Electronic conductivity of Li-LiF, Na-NaF and K-KF as a function of metal content at 1223 K and 1253 K (a) and at the consolute temperature and 30 K above (b).



above are represented in Figure 7. The hierarchy in electronic conductivity of Li-LiF, Na-NaF and K-KF is reversed at 1273 K to follow the same hierarchy of consolute temperature (see Table 3.1). Above the consolute temperature the electronic conductivity gets much higher.

During a Hall-Héroult optimization process, it is desirable to simultaneously maximize aluminium production and minimize energy consumption. Increasing current efficiency accomplishes both tasks and could be accomplished by a reduction in electronic conductivity. Alternatively, increasing the total conductivity allows for higher cell current and thus higher aluminium production rate, while maintaining thermal balance. Thus, the optimization goals of maximizing aluminium production and minimizing energy consumption can be recast as minimizing the electronic conductivity and maximizing the total conductivity. In figure 8, for a standard bath with a  $CR = 2.2$  and an additive amount up to 10 wt.%, the total conductivity vs. the electronic conductivity is presented. Above about 3 wt.%, the addition of LiF improves the total conductivity but deteriorates the electronic conductivity. Below this amount, the improvement of the ionic conductivity by LiF is overcast by a poor electronic conductivity. The total conductivity of base cryolitic melts with up to 10 wt.% LiF is about 2.5 % higher than that of cryolitic melts free of additives. Contrary to LiF, the addition of KF in cryolitic melts deteriorates both the total and ionic conductivity. The electronic and ionic conductivity of KF are poorer than that of NaF, making KF a bad candidate for the improvement of the electrical properties of cryolitic melts.

In addition to LiF and KF, considered by the aluminum producers as potential additive in cryolitic melts,  $Li_3AlF_6$  and  $K_3AlF_6$  can also be considered in some situations. In supplementary material [reference will be inserted by the editor] the variation of electronic conductivity of base cryolitic melts is reported as a function of  $Li_3AlF_6$  and  $K_3AlF_6$  content.

### 3.4 Conclusion and Perspectives

A thermodynamic consistent model for the description of the electronic conductivity of metal-halides systems has been developed based on kinetic theory and considering the Maxwell-Boltzmann distribution velocity of electrons. Among the parameters describing the present model, only the electrochemical potential can be considered as an adjustable parameter. However, it has been shown that the electrochemical potential is transferable within a common anion metal-halide system. For instance Li-LiF, Na-NaF, K-KF, Rb-RbF and Cs-CsF share the same electrochemical potential. This allows the prediction of the electronic conductivity of metal-halide systems for which experimental data are not available in the literature using the available reported data. The reliability of the model was tested on metal-halide systems for which experimental data were available. In general, a good agreement was

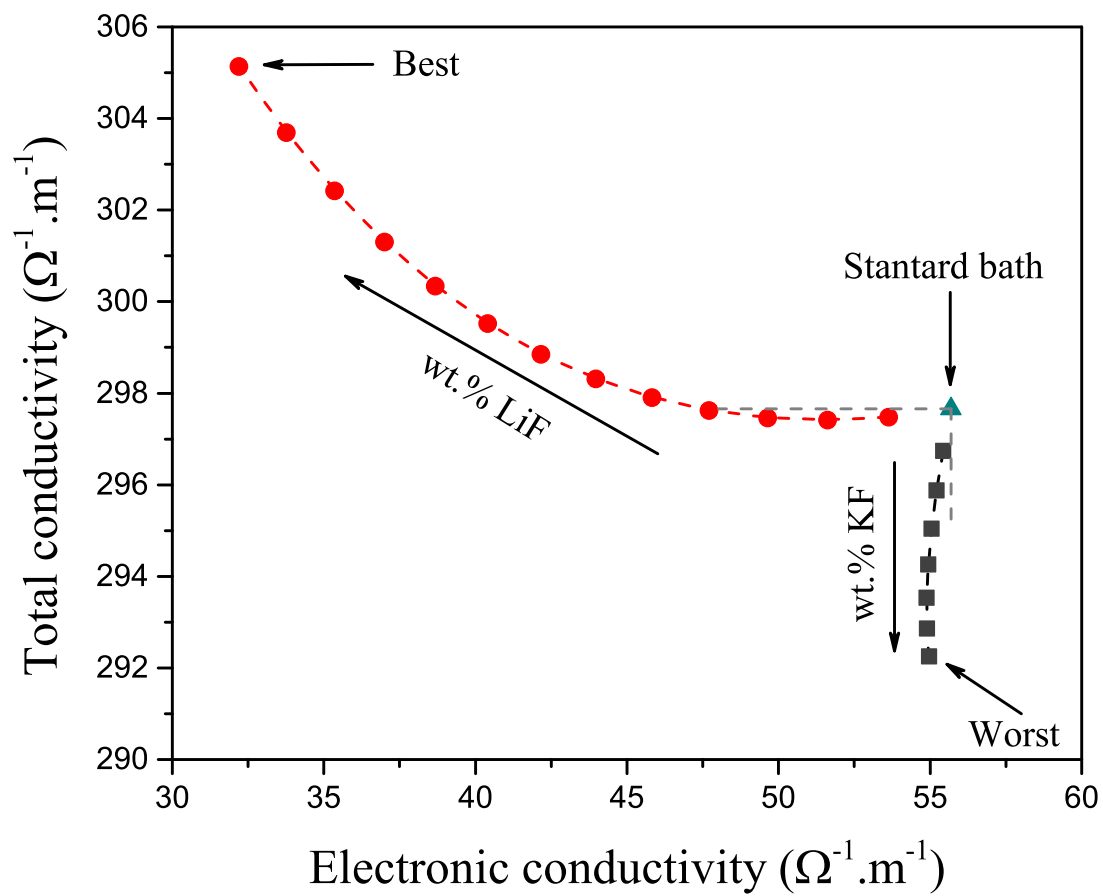


Figure 3.8 Effect of addition of LiF and KF on the electronic and total conductivity of a standard electrolyte with a CR = 2.2 and 2.5 wt.% of alumina.

found for all studied systems giving a high confidence level in the prediction of electronic conductivity of other systems, in particular for Li-LiF and Na-NaF systems which are of interest in aluminum smelting.

As an application of the present model, the electronic conductivity of cryolitic melts NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with additions of both LiF and KF (or alternately K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> and Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) has been predicted at 1273 K for different CR and up to 10 % additives. The demonstration was made that, in term of optimization of electrical properties of cryolitic melts in Hall-Hérault cells, there is a clear advantage to consider LiF but no advantage is found in adding KF. The natural continuation of this work is obviously the prediction of the electronic conductivity of divalent and trivalent metal-halide systems.

## Acknowledgement

This research was supported by funds from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Alcoa, Hydro Aluminum, Constellium, Rio Tinto Aluminum and the FRQNT. The author would like to thank Eve Belisle and Larry Mickelson for her diligent proofreading and constructive criticism of the manuscript. Anh-Thu Phan and Dr Christian Robelin are recognized for their support in thermodynamic modelling.

## Electronic conduction in metals-molten salts solutions. Application to cryolitic melts in Hall-Hérault cells : supplementary material

Guillaume Rouaut<sup>a</sup>, Aímen E. Gheribi<sup>a</sup>, Patrice Chartrand<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Center for Research in Computational Thermochemistry- Polytechnique Montréal, Chem. Eng., Box 6079, Station Downtown, Montréal, Qc ,Canada, H3C 3A7*

### **S1 Calculated electronic conductivity of NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molten electrolyte as a function of LiF and KF content at 1273K**

Table S1.1 and S1.2 report the calculated electronic conductivity of the base electrolyte (NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) containing 2.5 wt.% of alumina, as a function of CR, Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> and K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> content at 1273 K.

Table S1.1 Electronic conductivity  $\sigma_e$  and electronic transport number  $t_e$  of different base cryolitic melts, i.e. NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, containing 2.5 wt.% of alumina as a function of Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> and K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> at 1273 K for different initial CRs (i.e without Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> or K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>). The ionic conductivity is from the critical assessment reported by Hives et al. [82] and the electronic conductivity is calculated by the present model. The values of conductivity are expressed in  $\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$  while the electronic transport numbers are given in %. Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> and K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> contents are in wt.%.

CR <sub>i</sub>	Li <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	K <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	$x_{Met}^{eq}$	$\sigma_e$	$\sigma_i$ [82]	$t_e$
3	0.00	0.00	0.00640	58.5	266.7	18.0
3	0.00	2.68	0.00647	58.3	265.9	18.0
3	0.00	5.31	0.00655	58.1	265.1	18.0
3	0.00	7.91	0.00663	57.8	264.3	17.9
3	0.00	10.47	0.00671	57.6	263.5	17.9
3	1.21	0.00	0.00618	55.9	267.4	17.3
3	2.45	0.00	0.00597	53.4	268.0	16.6
3	3.70	0.00	0.00577	50.9	268.7	15.9
3	4.97	0.00	0.00558	48.6	269.4	15.3
3	6.26	0.00	0.00539	46.4	270.1	14.7
3	7.58	0.00	0.00521	44.3	270.8	14.1
3	8.91	0.00	0.00504	42.3	271.5	13.5
3	10.26	0.00	0.00488	40.4	272.3	12.9
2.5	0.00	0.00	0.00613	56.5	252.0	18.3
2.5	0.00	2.48	0.00620	56.2	251.3	18.3
2.5	0.00	4.94	0.00626	55.9	250.6	18.2
2.5	0.00	7.37	0.00633	55.6	249.9	18.2
2.5	0.00	9.77	0.00640	55.3	249.2	18.2
2.5	2.27	0.00	0.00579	52.0	253.1	17.0
2.5	4.62	0.00	0.00547	47.8	254.3	15.8
2.5	7.05	0.00	0.00516	44.0	255.6	14.7
2.5	9.58	0.00	0.00487	40.4	256.9	13.6
2.4	0.00	0.00	0.00609	56.2	248.8	18.4
2.4	0.00	2.44	0.00616	55.8	248.1	18.4
2.4	0.00	4.86	0.00622	55.5	247.4	18.3
2.4	0.00	7.25	0.00628	55.2	246.7	18.3
2.4	0.00	9.61	0.00635	54.9	246.0	18.2
2.4	2.23	0.00	0.00577	51.8	249.9	17.2
2.4	4.54	0.00	0.00546	47.8	251.0	16.0
2.4	6.94	0.00	0.00516	44.0	252.3	14.8
2.4	9.42	0.00	0.00488	40.4	253.5	13.7

Table S1.2 Table S1.1 continued.

$CR_i$	$Li_3AlF_6$	$K_3AlF_6$	$x_{Met}^{eq}$	$\sigma_e$	$\sigma_i$ [82]	$t_e$
2.3	0.00	0.00	0.00606	55.9	245.4	18.6
2.3	0.00	2.39	0.00612	55.6	244.8	18.5
2.3	0.00	4.77	0.00618	55.2	244.1	18.4
2.3	0.00	7.12	0.00624	54.9	243.4	18.4
2.3	0.00	9.44	0.00630	54.5	242.8	18.3
2.2	0.00	0.00	0.00603	55.7	242.0	18.7
2.2	0.00	2.35	0.00609	55.3	241.3	18.6
2.2	0.00	4.67	0.00615	55.0	240.7	18.6
2.2	0.00	6.98	0.00620	54.6	240.1	18.5
2.2	0.00	9.27	0.00626	54.2	239.4	18.5
2.2	1.06	0.00	0.00588	53.6	242.5	18.1
2.2	2.14	0.00	0.00573	51.6	243.0	17.5
2.2	3.24	0.00	0.00559	49.6	243.6	16.9
2.2	4.37	0.00	0.00545	47.7	244.1	16.3
2.2	5.51	0.00	0.00531	45.8	244.7	15.8
2.2	6.68	0.00	0.00517	44.0	245.3	15.2
2.2	7.87	0.00	0.00504	42.3	245.8	14.7
2.2	9.08	0.00	0.00491	40.6	246.5	14.1
2.2	10.32	0.00	0.00478	38.9	247.1	13.6
2	0.00	0.00	0.00600	55.4	234.7	19.1
2	0.00	2.24	0.00605	55.0	234.1	19.0
2	0.00	4.47	0.00610	54.6	233.5	19.0
2	0.00	6.68	0.00615	54.2	232.9	18.9
2	0.00	8.88	0.00620	53.8	232.4	18.8
2	2.05	0.00	0.00573	51.5	235.7	17.9
2	4.18	0.00	0.00546	47.8	236.7	16.8
2	6.40	0.00	0.00521	44.3	237.8	15.7
2	8.71	0.00	0.00496	40.9	238.9	14.6

## S2 Calculated electronic conductivity of metal-molten salts systems as a function of metal content at different temperatures.

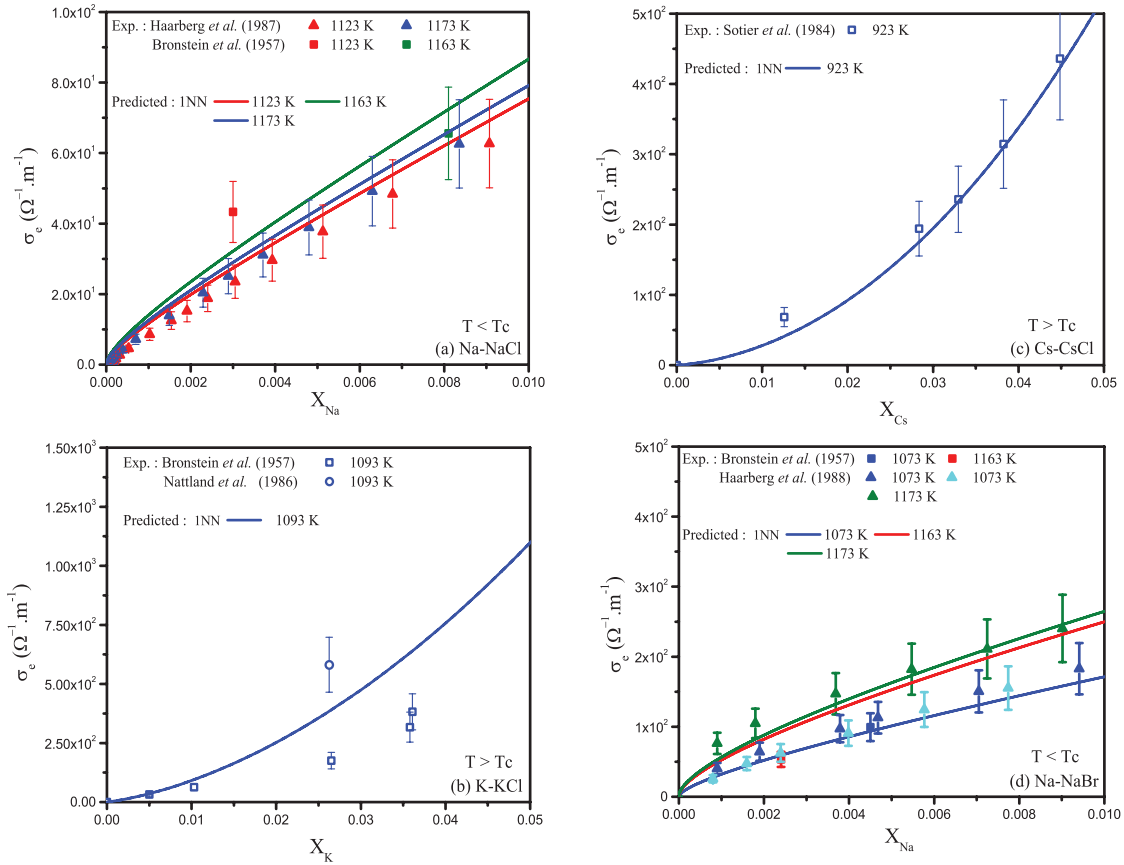


Figure S2.1 Calculated electronic conductivity of Na-NaCl (a), K-KCl (b), Cs-CsCl (c) and Na-NaBr as a function of metal content at different temperatures in comparison with experimental data (open symbols). The solid line represents the predicted conductivity under the nearest neighbour (1NN) approximation of the electron mean free path. Experimental data are referenced as follows : Haarberg et al. (1987) [59], Bronstein et al.(1957) [52], Nattland et al.(1986) [46], Sotier et al.(1984) [58] and Haarberg et al.(1988) [60]. Note that only the electronic conductivity of Na-NaBr up to  $x_{Na} = 0.01$  (open up blue triangle) was measured by Haarberg [60] via the Wagner polarisation technique. All the other experimental data were obtained from the two and four electrodes technique. The error bars correspond to 15 % uncertainty for all systems

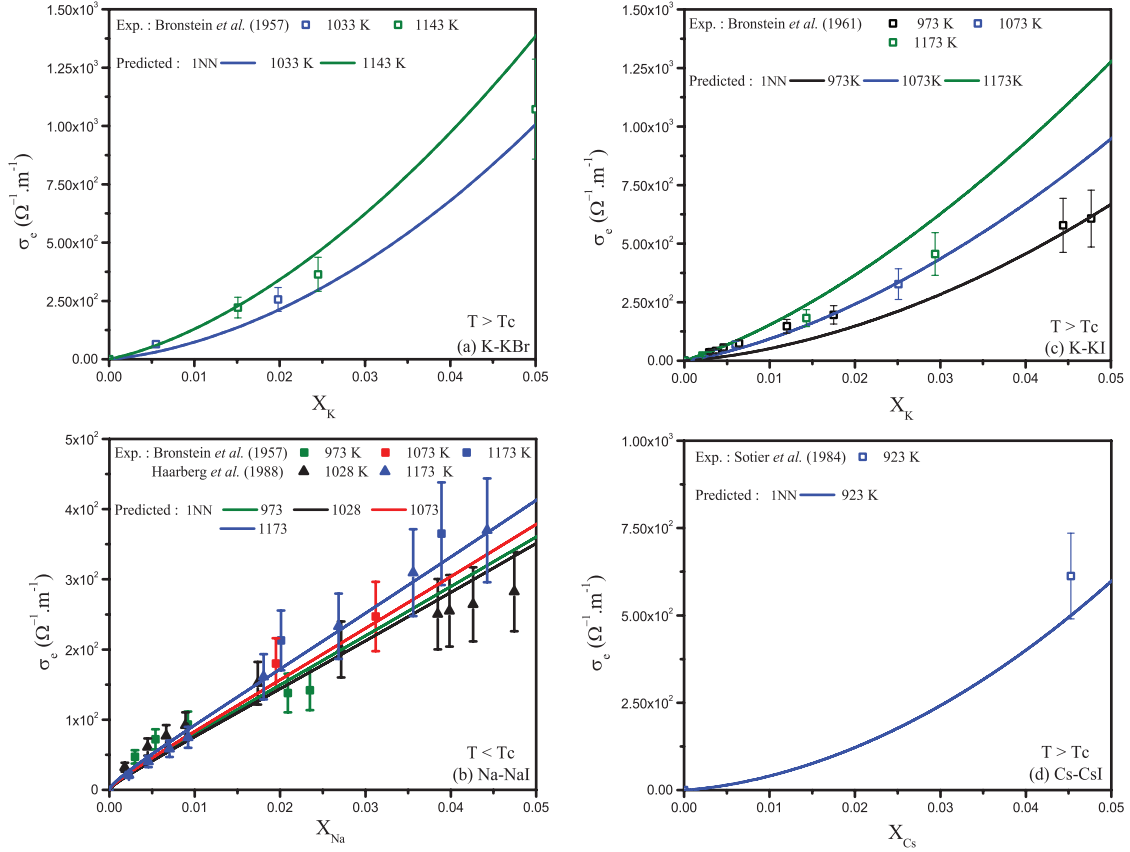


Figure S2.2 Calculated electronic conductivity of K-KBr (a), Na-NaI (b), K-KI (c) and Cs-CsI as a function of metal content at different temperatures in comparison with experimental data (open symbols). The solid line represents the predicted conductivity under the nearest neighbour (1NN) approximation of the electron mean free path. Experimental data are referenced as follows : Bronstein *et al.* (1957) [52], Sotier *et al.* (1984) [58], Bronstein *et al.* (1961) [53] and Haarberg *et al.* (1988) [60]. Note that only the electronic conductivity of Na-NaI up to  $x_{Na} = 0.01$  (open up blue triangle) was measured by Haarberg [60] via the Wagner polarisation technique. All the other experimental data were obtained from the two and four electrodes technique. The error bars correspond to 15 % uncertainty for all systems.



## CHAPITRE 4    SIMULATION D’OXIDES LIQUIDES EN UTILISANT UN POTENTIEL INTERATOMIQUE : 2NNMEAM+Qeq

La dissolution des métaux dans leur sel ou oxydes fondus a d’importantes applications pratiques, notamment dans l’industrie métallurgique. Pour ces systèmes, il y a un manque de propriétés, en particulier les propriétés thermodynamiques, thermiques et de transport de charge. De nos jours, lorsque les propriétés ne sont pas disponibles, nous utilisons la dynamique moléculaire pour les prédire. Celle-ci nécessite l’utilisation de potentiels, qui sont obtenus en reproduisant des valeurs clés telles que l’enthalpie de formation, les constantes élastiques ou les paramètres de maille donnés par des expériences ou des calculs DFT. B-J Lee *et al.* ont développé un potentiel mixte en deux parties : un potentiel non électrostatique pour les métaux, qui reprend le formalisme MEAM, modifié pour tenir compte des interactions des atomes avec leur second voisin proche (2NNMEAM) [122, 123, 124] et un potentiel électrostatique pour les espèces ioniques [125], qui est une amélioration des potentiels à transfert de charge présentés précédemment dans la revue de littérature [92, 99, 100]. Certains oxydes sont bien décrits à l’état solide par le modèle 2NNMEAM+Qeq (TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> [125], LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [126], LiCoO<sub>2</sub> [127]). Néanmoins, aucune étude sur la phase liquide des oxydes n’a été effectuée. Dans ce mémoire, la capacité de 2NNMEAM+Qeq à décrire la structure et les propriétés de l’état liquide sera étudiée pour trois composés, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les paramètres pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seront optimisés dans ce travail.

### 4.1    Modèle 2NNMEAM+Qeq

Similairement aux autres modèles [92, 99, 100], l’énergie totale d’un système dans le formalisme 2NNMEAM+Qeq est une addition des termes d’interaction électrostatiques et non électrostatiques. Le terme non électrostatique est indépendant des charges atomiques mais est fonction des positions atomiques ( $\mathbf{r}$ ) tandis que le terme électrostatique est fonction des positions et charges atomiques ( $\mathbf{q}$ ) :

$$E^{Total} = E^{MEAM}(\mathbf{r}) + E^{ES}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) \quad (4.1)$$

L’énergie MEAM est la même que l’Équation 2.42, avec une fonction d’intégration de la forme :

$$F(\bar{\rho}) = AE_c \left( \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}^0} \right) \ln \left( \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}^0} \right) \quad (4.2)$$

$A$  est un paramètre ajustable,  $E_c$  l'énergie de sublimation et  $\bar{\rho}^0$  la densité d'électrons à l'état fondamental de la structure de référence. La densité d'électrons à l'état fondamental  $\bar{\rho}$  est composé d'une densité partielle d'électrons  $\rho^{(0)}$  de symétrie sphérique, et de contributions angulaires  $\rho^{(1)}$ ,  $\rho^{(2)}$  et  $\rho^{(3)}$  [122]. Ces densités partielles d'électrons sont combinées de la même manière que dans le modèle MEAM de Baskes (Équation 2.47). De même, l'énergie par atomes de la structure de référence  $E^u(R)$  est obtenue par l'équation d'état de Rose *et al.* (Équation 2.48). En connaissant les expressions de la fonction d'intégration et de l'énergie par atomes, le potentiel de paire  $\phi(R)$  dans le modèle MEAM initial, qui ne tenait compte que des interactions entre premiers voisins, était calculé comme :

$$\phi(R) = \frac{2}{Z_1} (E^u(R) - F[\bar{\rho}^0(R)]) \quad (4.3)$$

avec  $Z_1$  le nombre d'atomes proches voisins. L'Équation 4.3 étant dérivée en considérant seulement les premiers proches voisins, il faut revoir la procédure afin d'exprimer le potentiel de paire en fonction des seconds voisins. L'énergie par atome de la structure de référence est alors exprimée comme :

$$E^u(R) = F[\bar{\rho}^0(R)] + \frac{Z_1}{2} \phi(R) + \frac{Z_2 S}{2} \phi(aR) \quad (4.4)$$

$Z_2$  est le nombre d'atomes seconds voisins,  $a$  est le ratio entre la distance du premier proche voisin et la distance du second proche voisin.  $S$  est la fonction d'écrantage à n-corps est calculée comme à l'Équation 2.57. La contribution des seconds atomes voisins doit aussi être considérée dans le calcul de la densité d'électron à l'état fondamental :

$$\bar{\rho}^0(R) = Z_1 \rho^{a(0)}(R) + Z_2 S \rho^{a(0)}(aR) \quad (4.5)$$

$\rho^{a(0)}(R)$  est la densité d'électrons atomiques, donnée comme :

$$\rho^{a(0)}(R) = e^{-\beta^{(0)}(R/r_e - 1)} \quad (4.6)$$

$\beta^{(0)}$  est un paramètre ajustable, et  $r_e$  la distance des voisins proches dans la structure de référence à l'équilibre. L'énergie  $E^u(R)$  est calculée de la même manière que dans le potentiel MEAM initial.

L'expression de l'Équation 4.4 peut être reformulée, en introduisant un nouveau potentiel de paire  $\psi(R)$  :

$$E^u(R) = F[\bar{\rho}^0(R)] + \frac{Z_1}{2}\psi(R) \quad (4.7)$$

avec

$$\psi(R) = \phi(R) + \frac{Z_2 S}{2}\phi(aR) \quad (4.8)$$

$\psi(R)$  peut donc être calculé à partir de l'Équation 4.7,  $E^u$  et  $F$  étant calculés au préalable. Le potentiel de paire  $\phi(R)$  est ensuite calculé selon :

$$\phi(R) = \psi(R) + \sum_{n=1} (-1)^n \left( \frac{Z_2 S}{Z_1} \right)^n \psi(a^n R) \quad (4.9)$$

L'énergie électrostatique est exprimée comme la somme de l'énergie atomique  $E_i^{atom}(q_i)$  et de l'interaction de Coulomb  $V_{ij}^{Coul}(q_i, q_j, R_{ij})$  :

$$E^{ES} = \sum_i E_i^{atom}(q_i) + \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{1}{2} V_{ij}^{Coul}(q_i, q_j, R_{ij}) \quad (4.10)$$

où  $q_i$  est l'état de charge de l'atome  $i$ . Afin de surmonter le problème d'instabilité de charge du modèle de Zhou *et al.* [99] et de garder le problème de minimisation linéaire, le calcul de l'énergie atomique  $E_i^{atom}(q_i)$  est divisé en plusieurs gammes de charges :

$$\begin{aligned} E_i^{atom(1)}(q_i) &= \frac{1}{2} J_i^0 q_i^2 + \chi_i^0 q_i \quad (0 < |q_i| < 1e), \\ E_i^{atom(2)}(q_i) &= a_i^{(2)} q_i^2 + b_i^{(2)} q_i + c_i^2 \quad (1e < |q_i| < 2e), \\ E_i^{atom(3)}(q_i) &= a_i^{(3)} q_i^2 + b_i^{(3)} q_i + c_i^3 \quad (2e < |q_i| < 3e), \\ E_i^{atom(4)}(q_i) &= a_i^{(4)} q_i^2 + b_i^{(4)} q_i + c_i^4 \quad (3e < |q_i| < 4e). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Afin d'obtenir un ensemble d'équations uniques, une condition supplémentaire est requise, et est définie en introduisant de nouveaux paramètres ajustables :

$$\Delta E_i^{(n)} = E_i^{atom(n)}(\pm n) - E_i^{atom(n-1)}(\pm n) \quad (n = 2, 3, 4) \quad (4.12)$$

Les différents coefficients présents dans les équations quadratiques (Équation 4.11), sont obtenus récursivement [125].

Les interactions de Coulomb entre deux densités atomiques sont décrites par une double intégrale de la forme :

$$V_{ij}^{Coul}(q_i, q_j, R_{ij}) = k_c \int \int \frac{\rho_i(r_i, q_i) \rho_j(r_j, q_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j \quad (4.13)$$

$q_i$  et  $q_j$  sont les charges des atomes  $i$  et  $j$ ,  $k_c$  est la constante de Coulomb,  $r_i$  et  $r_j$  sont les distances entre l'atome  $i(j)$  et  $d^3\mathbf{r}_i(d^3\mathbf{r}_j)$ . La forme utilisée pour la fonction de densité atomique a été proposée pour la première fois par Steitz et Mintmire [92] et utilisée par la suite par Zhou *et al.* [99] :

$$\rho_i(r, q_i) = Z_i \delta(r) + (q_i - Z_i) f_i(r) \quad (4.14)$$

$Z$  est la charge effective du noyau, et est traitée comme un paramètre ajustable,  $\delta(r)$  est la fonction de Dirac ( $\delta(r)=1$  à  $r=0$  et  $\delta(r)=0$  à  $r \neq 0$ ) et  $f$  est la fonction de distribution radiale (voir Équation 2.41). La solution analytique de la double intégrale à l'Équation 4.13 est celle dérivée par Zhou *et al.* [99].

## 4.2 Optimisation des paramètres

Un certain nombre de paramètres sont nécessaires dans le formalisme du potentiel 2NN-MEAM+Qeq : quinze paramètres non électrostatiques ( $E_c$ ,  $R_e$ ,  $\alpha$ ,  $A$ ,  $t^{(1)}$ ,  $t^{(2)}$ ,  $t^{(3)}$ ,  $\beta^{(0)}$ ,  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$ ,  $\beta^{(3)}$ ,  $C_{min}$ ,  $C_{max}$ ,  $d_{rep}$  et  $d_{att}$ ) et sept paramètres électrostatiques ( $\chi^0$ ,  $J^0$ ,  $\Delta E^{(2)}$ ,  $\Delta E^{(3)}$ ,  $\Delta E^{(4)}$ ,  $\Delta E^{(4)}$ ,  $\zeta$ ,  $Z$ ) par élément. Quatorze paramètres sont également nécessaires pour décrire l'interaction entre deux éléments  $i$  et  $j$  ( $\Delta E_c$ ,  $R_e$ ,  $\alpha$ ,  $d_{rep}$ ,  $d_{att}$ ,  $C_{min(iji)}$ ,  $C_{min(jij)}$ ,  $C_{min(iij)}$ ,  $C_{min(iiij)}$ ,  $C_{min(ijjj)}$ ,  $C_{max(iji)}$ ,  $C_{max(iij)}$ ,  $C_{max(jij)}$ ,  $C_{max(iiij)}$ ,  $C_{max(ij)}$ ,  $\rho_0(i)/\rho_0(j)$ ). La partie électrostatique du modèle ne fonctionne que lorsqu'une charge est affectée aux atomes du système. Cela signifie que les éléments purs ou les systèmes d'alliages métalliques ne sont décrits que par le formalisme 2NNMEAM. Ainsi, nous utilisons les paramètres existants pour l'aluminium [124] et l'oxygène [125] sans aucune modification.

21 paramètres au total (14 paramètres binaires 2NNNMEAM pour la paire Al-O et 7 paramètres Qeq pour Al) ont été optimisés en ajustant les propriétés physiques fondamentales de

$\alpha$ -alumine en utilisant un algorithme génétique sans contrainte (NSGA) [128]. Le composé solide AlO n'étant pas un composé stable, aucune donnée expérimentale n'a pu être utilisée pour fixer les paramètres binaires. De ce fait, les paramètres  $\Delta E_c$ ,  $R_e$ ,  $\alpha$ ,  $d_{rep}$  et  $d_{att}$  de la paire Al-O ont été optimisés en même temps que les autres paramètres. L'algorithme génétique permet une optimisation objective, qui minimise simultanément les erreurs entre les différentes propriétés calculées et ciblées (données expérimentales ou calculs DFT si aucune donnée expérimentale ne sont disponibles). L'algorithme génétique mimique le principe de sélection naturelle de la théorie de Darwin. Différents processus ont été mis en évidence par la génétique, qui permettent un brassage génétique au sein d'une population d'une même espèce. L'algorithme génétique va imiter ses différentes opérations afin de faire évoluer une population initiale aléatoire vers le résultat le plus optimal. Un schéma présentant le principe de l'algorithme génétique se trouve Figure 4.1.

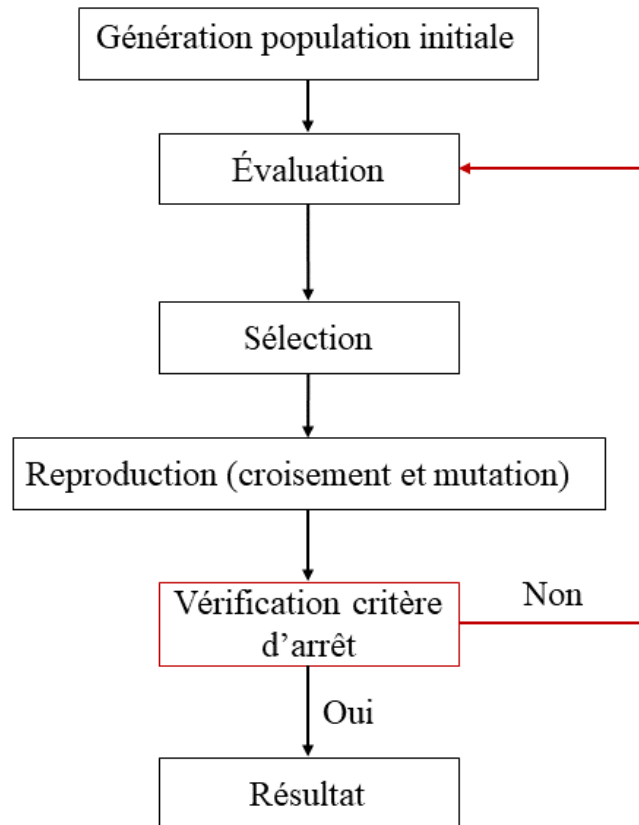


Figure 4.1 Schéma décrivant le principe de l'algorithme génétique.

- Génération de la population initiale : Les  $n$  paramètres à optimiser sont contenus dans un vecteur, qui représente un chromosome, dont chaque composante est un gène. Le vecteur peut être utilisé tel quel, ou alors codé sous forme binaire. Le codage binaire

permet de faciliter les étapes de croisement et de mutation, mais augmente fortement le temps de simulation. La génération aléatoire de la population initiale peut se faire de deux manières : soit aucune information n'est connue sur le sous domaine où se trouve la solution, dans ce cas un tirage uniforme sur chaque gène est effectué ; soit le sous domaine où se trouve la solution est connu, dans ce cas la population initiale sera générée dans ce sous domaine.

- **Évaluation** : Chaque chromosome de la population initiale est évalué via une fonction d'évaluation appelée 'fitness'. Cette fonction va attribuer à chaque chromosome une valeur qui représente son niveau d'adaptation au problème à résoudre, en comparant le résultat obtenu en utilisant la population initiale à l'objectif. Cet objectif est généralement exprimé sous la forme d'une minimisation d'une fonction coût  $h$ . L'algorithme génétique étant une analogie de la théorie de l'évolution (les individus (chromosomes) les mieux adaptés à leur environnement vont survivre), celui-ci doit être formulé en terme de maximisation. Le passage du problème de minimisation à un problème de maximisation se fait selon :

$$f(x) = \frac{1}{1 + h(x)} \quad (4.15)$$

$x$  correspondant à un gène.

- **Sélection** : Le principe de sélection naturelle est imité ici, en favorisant les meilleurs individus. En d'autres termes, une nouvelle population sera générée à partir des individus choisis dans la population courante. Ce choix se fait en fonction de la valeur de la fonction d'évaluation.
- **Reproduction** : C'est à cette étape que de nouveaux individus sont créés. Le croisement permet, en prenant aléatoirement une partie des gènes de deux parents, la naissance d'un nouvel individu. Les individus parents sont aléatoirement répartis en couple après la phase de sélection. Leur chromosome sont ensuite copiés et recombinaison afin de former deux nouveaux individus enfants. Une probabilité de croisement  $p$  est ajoutée à l'algorithme génétique, dans le but de garder certains individus parents dans la population suivante. Exemple de croisement : parent 1 (00110100) et parent 2 (**01010010**) vont former enfant 1 (001**10010**) et enfant 2 (**01010100**).

La mutation permet d'explorer la totalité du domaine, en intégrant aléatoirement un changement dans le génome d'un chromosome. Une probabilité de mutation  $m$  est liée à ce processus. Exemple de mutation : parent (00110**1**00) donne enfant (00110**000**).

- **Vérification** : Le cycle présenté en Figure 4.1 est répété tant que le critère d'arrêt prédéfini n'est pas satisfait. Il existe plusieurs critères d'arrêt, comme un nombre maximum de générations, un temps maximal de calcul ou une valeur de la fonction

fitness minimale.

Afin d'optimiser les paramètres du système Al-O, plus de 100 simulations ont été effectuées, avec 15 chromosomes (possédant chacun 21 gènes, soit le nombre de paramètres à optimiser) et 100 itérations chacune, ainsi qu'une probabilité de mutation et de croisement de 0,15 et 0,85 respectivement. Pour chacun des chromosomes et à chaque itération, les paramètres sont utilisés dans un premier calcul de dynamique moléculaire à zéro Kelvin afin de calculer l'énergie de cohésion  $E_c$  et les paramètres de maille  $a$  et  $c$  de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La structure ainsi stabilisée est réutilisée pour calculer les constantes élastiques de la maille. C'est la différence entre valeurs obtenues et les valeurs expérimentales qui va constituer la fonction d'évaluation. Plus la différence entre le calcul et l'expérience est faible, plus l'ensemble de paramètres est adapté et donc optimisé. La procédure d'optimisation des paramètres est présentée en annexe sous forme de schéma Figure A.1. Le meilleur ensemble de paramètres sélectionnés est listé Tableau 4.1. Les valeurs de l'énergie de cohésion, des paramètres de mailles et des constantes élastiques de l'alumine  $\alpha$  obtenus avec cet ensemble de paramètres sont présentées Tableau 4.2 et comparées aux valeurs expérimentales et DFT. Les résultats obtenus sont très satisfaisants malgré une légère surestimation des constantes élastiques par rapport à l'expérience.

L'alumine  $\alpha$  est la forme la plus stable et la plus abondante dans la nature du composé Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais il existe différentes autres phases polymorphes ( $\kappa$ ,  $\theta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et hp1). Un potentiel interatomique idéal serait celui qui reproduit les propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques (paramètres de réseau, constantes élastiques, chaleur de formation) de toutes les phases d'oxyde mentionnées ci-dessus en utilisant le même ensemble de paramètres. Les résultats obtenus pour ces différentes phases sont présentés Tableau 4.2 et comparés aux valeurs expérimentales et DFT.

Le paramètre de maille  $a$  et l'angle  $\beta$  de la structure  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont surestimés par rapport à l'expérience, ainsi que les trois paramètres de maille de la structure hp1-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais sont proches des valeurs en DFT. Les résultats pour les systèmes  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux et DFT.

Afin d'approfondir l'analyse de la phase solide, l'énergie interne de l'alumine  $\alpha$  a été calculée en fonction du volume et comparé à la courbe obtenu en dérivant l'équation d'état de Birch-Murnaghan [130] :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (4.16)$$

Tableau 4.1 Paramètres du potentiel 2NNMEAM + Qeq pour Al, O purs et le système binaire Al-O. i et j représentent Al et O, respectivement. Les paramètres pour l'oxygène pure sont issus de [125].

Élément	Al	O	i-j pair	Al-O
Struct. référence	fcc A1	dimère	Struct. référence	fcc B1
$E_c$ (eV/atom)	3.36	2.56	$E_c$ (eV/atom)	1.154
$R_e$ (Å)	2.86	1.21	$R_e$ (Å)	2.103
$\alpha$	4.69	6.88	$\alpha$	7.79
$d_{rep}$	0.05	0.00	$d_{rep}$	0.00
$d_{att}$	0.05	0.00	$d_{att}$	0.00
A	1.16	1.44	$C_{min}(i-j-i)$	1.05
$t^{(1)}$	3.05	0.10	$C_{min}(j-i-j)$	1.07
$t^{(2)}$	0.51	0.11	$C_{min}(i-i-j)$	1.12
$t^{(3)}$	7.75	0.00	$C_{min}(i-j-j)$	0.25
$\beta^{(0)}$	3.20	5.47	$C_{max}(i-j-i)$	4.98
$\beta^{(1)}$	2.6	5.30	$C_{max}(j-i-j)$	1.57
$\beta^{(2)}$	6.0	5.18	$C_{max}(i-i-j)$	2.55
$\beta^{(3)}$	2.6	5.57	$C_{max}(i-j-j)$	2.85
$C_{min}$	0.49	2.00	$\rho_0(j)/\rho_0(i)$	12
$C_{max}$	2.80	2.80		
$\chi^0$ (eV/e)	-2.01	10.11		
$J^0$ (eV/e <sup>2</sup> )	10.27	20.5		
$\Delta E^{(2)}$ (eV)	7.76	5.63		
$\Delta E^{(3)}$ (eV)	50	50		
$\Delta E^{(4)}$ (eV)	50	50		
$\zeta$ (Å <sup>-1</sup> )	4.82	2.39		
Z(e)	0.21	0.00		

L'énergie de cohésion  $E_0 = -6.322$  eV/at, le bulk modulus  $B_0 = 265$  GPa, la dérivé en pression du bulk modulus  $B'_0 = 5.1$  [131] et la densité  $\rho_0 = 3,98\text{g/cm}^3$ . La courbe obtenue est présentée Figure 4.2 et comparée aux points calculés avec le potentiel. Il y a une très bonne corrélation entre le calcul avec le potentiel et la théorie pour  $V < 11 \text{ Å}^3$ . Au dessus de  $11 \text{ Å}^3$ , les points calculés dévient fortement de la courbe théorique. Les barres d'erreur sont présentes pour visualiser l'instabilité du calcul pour des volumes  $> 11 \text{ Å}^3$ .

Le volume peut être relié à la température à l'aide du coefficient de dilatation volumique :

$$V = V_0(1 + \alpha T) \quad (4.17)$$



avec  $\alpha$  le coefficient de dilatation volumique. L'Équation 4.17 permet de calculer le volume avant la fusion ( $T_f = 2345\text{K}$ ), ce qui donne  $V_f = 9.3 \text{ \AA}^3$  pour  $\alpha = 4.10^{-5}\text{K}^{-1}$ . Le potentiel étant instable au delà de  $V = 11 \text{ \AA}^3$ , c'est à dire quand  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est liquide, on peut supposer que ce dernier sera mal décrit. Cette hypothèse sera étudiée dans la section suivante.

Tableau 4.2 Paramètres de maille et constantes élastiques des polymorphes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calculés à partir du potentiel 2NNMEAM+Qeq, en comparaison avec des données expérimentales (<sup>d</sup> [129], <sup>e</sup> [97]) et des calculs DFT.

polymorphes		2NNMEAM	Exp.	DFT
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$E_c(\text{eV})$	-6.322	-6.364 <sup>e</sup>	-7.481
	$a(\text{\AA})$	4.7587	4.7617 <sup>d</sup>	4.805
	$c(\text{\AA})$	13.006	12.999 <sup>d</sup>	13.116
	$B(\text{GPa})$	265	253 <sup>e</sup>	232
$\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$a(\text{\AA})$	4.8770	4.8437 <sup>d</sup>	4.886
	$b(\text{\AA})$	8.3173	8.33 <sup>d</sup>	8.397
	$c(\text{\AA})$	9.1577	8.9547 <sup>d</sup>	9.025
	$B(\text{GPa})$	228		202
$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$a(\text{\AA})$	12.643	11.795 <sup>d</sup>	11.926
	$b(\text{\AA})$	2.817	2.91 <sup>d</sup>	2.941
	$c(\text{\AA})$	5.567	5.621 <sup>d</sup>	5.671
	$\beta(^{\circ})$	107.25	103.79 <sup>d</sup>	104.03
	$B(\text{GPa})$	182		187
hp1- $\text{Al}_2\text{O}_3$	$a(\text{\AA})$	4.783	4.362 <sup>d</sup>	4.847
	$b(\text{\AA})$	4.996	4.543 <sup>d</sup>	4.985
	$c(\text{\AA})$	7.007	6.393 <sup>d</sup>	7.090
	$B(\text{GPa})$	249		231
$\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$a(\text{\AA})$	5.618	5.599 <sup>d</sup>	
	$c(\text{\AA})$	23.799	23.657 <sup>d</sup>	
	$B(\text{GPa})$	233		
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	$C_{11}(\text{GPa})$	528	498 <sup>e</sup>	452
	$C_{33}(\text{GPa})$	464	500 <sup>e</sup>	454
	$C_{12}(\text{GPa})$	190	164 <sup>e</sup>	150
	$C_{13}(\text{GPa})$	128	112 <sup>e</sup>	107
	$C_{44}(\text{GPa})$	172	148 <sup>e</sup>	132
	$C_{66}(\text{GPa})$	161	167 <sup>e</sup>	151

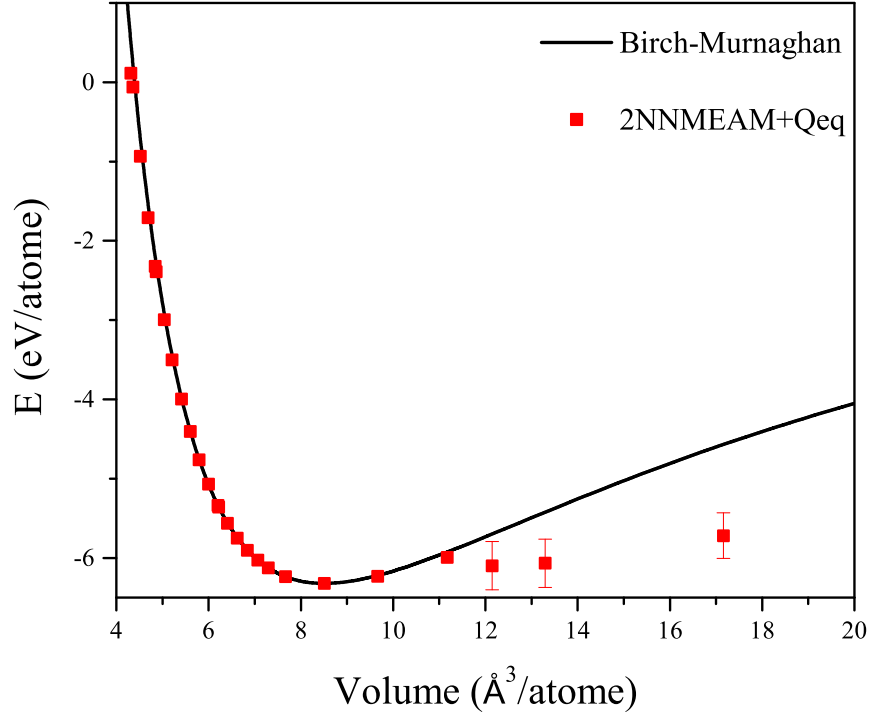


Figure 4.2 Énergie interne de l'alumine  $\alpha$  en fonction du volume.

### 4.3 Validation du potentiel pour la phase liquide des oxides.

Une bonne description de la phase liquide des oxides est importante afin d'étudier correctement la dissolution de métal dans ces derniers. Le cas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est d'autant plus important car il est un composé majeur dans le procédé Hall-Héroult de production de l'aluminium. La validation du potentiel sur la description de la phase liquide des oxides se fera par l'étude de plusieurs propriétés tels que l'enthalpie et le volume en fonction de la température, ainsi que la fonction de distribution radiale (RDF) et la diffusivité du métal dans le liquide. Ces propriétés seront étudiées pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ainsi que deux autres systèmes ayant déjà été optimisés,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  [125].

**Enthalpie** – La différence d'enthalpie  $\Delta H$  en fonction de la température a été calculée en MD (en utilisant le potentiel 2NNMEAM+Qeq) par rapport à l'état initial à 0K et comparé à la différence d'enthalpie calculé par Calphad pour la forme la plus stable de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Figure B.1. Dans le cas des calculs Calphad, la différence d'enthalpie se faisant par rapport à l'état standard à 298K, l'enthalpie a été extrapolée linéairement jusqu'à 0K afin de la comparer avec les résultats obtenus en MD. Les capacités calorifiques du solide  $C_{p,s}$  et du liquide  $C_{p,l}$  sont obtenues en calculant la pente de la courbe à la température désirée. Le

saut dans la courbe correspond à la fusion, ce qui permet de calculer l'enthalpie de fusion du composé.

Pour le composé  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (rutile, voir Figure B.1, (a)), l'enthalpie de fusion obtenue ( $\Delta H_{fus}^{MEAM} = 69,2$  kJ/mol) est légèrement surestimée par rapport au calcul Calphad ( $\Delta H_{fus}^{EXP} = 46.2$  kJ/mol). La capacité calorifique du solide, quant à elle, est très proche de la valeur Calphad ( $C_{p,s}^{MEAM} = 81.4$  J/mol.K et  $C_{p,s}^{EXP} = 73.7$  J/mol.K) contrairement à la capacité calorifique du liquide qui est surestimée ( $C_{p,l}^{MEAM} = 145.3$  J/mol.K et  $C_{p,l}^{EXP} = 100.4$  J/mol.K)). La température de fusion estimée en MD est  $T_f = 2200$ K, proche de la valeur Calphad  $T_f = 2130$ K.

Dans le cas de  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (quartz, voir Figure B.1, (b)), l'enthalpie de fusion obtenue en MD est sous estimée par rapport au calcul Calphad ( $\Delta H_{fus}^{MEAM} = 4,7$  kJ/mol et  $\Delta H_{fus}^{EXP} = 12.2$  kJ/mol). La capacité calorifique du solide, quant à elle, est légèrement surestimée par rapport à la valeur Calphad ( $C_{p,s}^{MEAM} = 81.3$  J/mol.K et  $C_{p,s}^{EXP} = 67.2$  J/mol.K) contrairement à la capacité calorifique du liquide qui est très surestimée de plus du double ( $C_{p,l}^{MEAM} = 172.5$  J/mol.K et  $C_{p,l}^{EXP} = 82.8$  J/mol.K)). De plus, la transition entre le quartz  $\alpha$  et  $\beta$  à 850K n'est pas observée en MD. La température de fusion estimée en MD est  $T_f = 1750$ K, identique à la valeur Calphad  $T_f = 1744$ K.

Enfin, pour  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corindon, voir Figure 4.3), l'enthalpie de fusion calculée avec le potentiel est surestimée ( $\Delta H_{fus}^{MEAM} = 161$  kJ/mol et  $\Delta H_{fus}^{EXP} = 118$  kJ/mol). L'accord entre la MD et Calphad est excellent pour la capacité calorifique du solide de 0K à 1300k ( $C_{p,s}^{MEAM} = 129.4$  J/mol.K et  $C_{p,s}^{EXP} = 125.1$  J/mol.K) mais diverge ensuite jusqu'à la température de fusion, comme dans le cas un changement de phase ( $C_{p,s}^{MEAM} = 177.8$  J/mol.K). La capacité calorifique du liquide est surestimée ( $C_{p,l}^{MEAM} = 252.0$  J/mol.K et  $C_{p,l}^{EXP} = 192.5$  J/mol.K)). La température de fusion déterminée par Calphad ( $T_f = 2327$ K) est plus élevée que celle obtenue en MD ( $T_f = 2200$ K).

Dans les trois cas étudiés, le potentiel montre une bonne description de la phase solide des différents composés en fonction de la température, malgré une surestimation de  $C_{p,s}$  dans le cas de SiO<sub>2</sub> et un changement de pente dans le cas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au dessus de 1300k. L'énergie de la phase liquide, quant à elle, est très mal décrite, et induit une surestimation de  $C_{p,l}$  dans les trois cas.

**Volume** – Le volume  $V$  en fonction de la température a été calculé en MD (en utilisant le potentiel 2NNMEAM+Qeq) et comparé au volume expérimental pour la forme la plus stable de TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ceci permet d'obtenir l'expansion volumique à la fusion ainsi que le coefficient de dilatation volumique du solide  $\alpha_s$  et du liquide  $\alpha_l$  (voir Figure B.2). Le coefficient  $\alpha$  se calcule de la manière suivante :

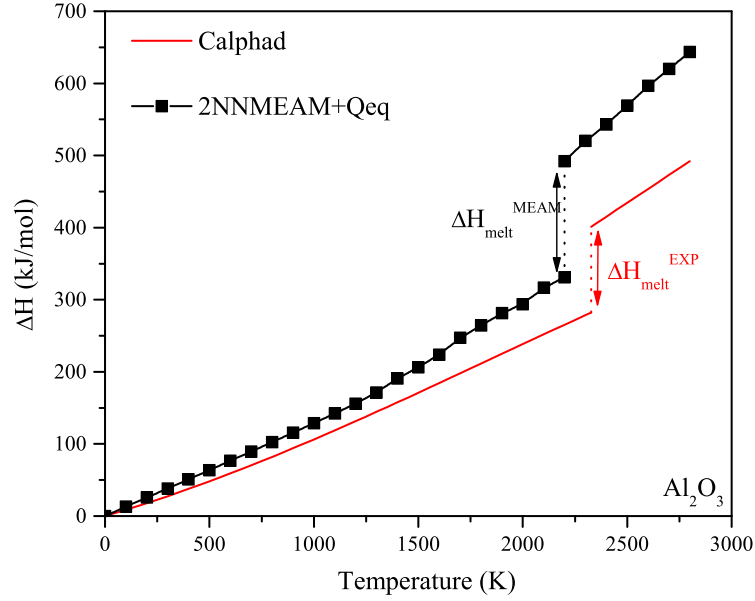


Figure 4.3 Différence d'enthalpie en fonction de la température pour le composé  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La courbe bleue représente le résultat obtenu par MD en utilisant le potentiel 2NNMEAM+Qeq. La courbe rouge est l'enthalpie optimisée par Calphad.

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \quad (4.18)$$

Les Figure B.2 et Figure 4.4 montrent le coefficient alpha calculé pour  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à partir du volume. Dans le cas de  $\alpha\text{-TiO}_2$ , les valeurs expérimentales du volume pour l'état solide ont été extrapolées pour 700-2130K à partir du modèle de Kirby [132] considérant que l'évolution du volume en fonction de la température reste linéaire. Pour l'état liquide, il n'existe pas de données pour le rutile liquide, donc nous considérons que celui-ci a le même comportement que l'anastase liquide mesurée par Lange et Carmichael [133] ou Ghiorso [134]. Le coefficient  $\alpha_s$  calculé avec le potentiel est proche de la valeur expérimentale entre 0 et 1600K, puis commence à diverger jusqu'à la température de fusion. L'expansion du volume à la fusion est surestimée ( $\Delta V_f^{\text{MEAM}} = 77\%$  comparé à  $\Delta V_f^{\text{EXP}} = 23\%$  [133, 134]) ainsi que le coefficient  $\alpha_l$  de la structure liquide (voir Figure B.2,(a)). Cela induit une sous-estimation de la densité du liquide ( $\rho^{\text{MEAM}} = 2.24 \text{ g/cm}^3$  et  $\rho^{\text{EXP}} = 3.24 \text{ g/cm}^3$  [135] au point de fusion).

Dans le cas de  $\alpha\text{-SiO}_2$ , le comportement du volume en fonction de la température obtenu en MD est complètement différent du comportement observé expérimentalement (voir Figure B.2, (b)). Le coefficient  $\alpha_s$  expérimental montre une croissance avec la température, jusqu'à une température proche de la transition entre le quartz  $\alpha$  et  $\beta$  où il décroît et devient négatif [136]. Le coefficient  $\alpha_s$  calculé avec le potentiel, quant à lui, ne montre pas de

transition entre les deux polymorphes du quartz, et décroît dès 0K jusqu'à devenir négatif à 300K, puis croît à partir de 450K. De plus, le volume sur la fusion est sous-estimé ( $\Delta V_f^{MEAM} = 3.5\%$  comparé à  $\Delta V_f^{EXP} = 14,1\%$  [137]). Au delà du point de fusion, la structure devient instable et le volume explose. La différence de comportement entre la MD et l'expérience peut être expliquée par une mauvaise description de la polarisation ou de la dispersion dans les matériaux anisotropes dans le potentiel.

Enfin, pour  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , le coefficient  $\alpha_s$  calculé avec le potentiel est surestimé mais montre la même tendance que les données de Fiquet *et al.* [138] (voir Figure 4.4). Le volume à la fusion est aussi surestimé, avec  $\Delta V_f^{MEAM} = 114\%$  comparé à  $\Delta V_f^{EXP} = 24\%$  [139], ce qui induit une sous-estimation de la densité du liquide ( $\rho^{MEAM} = 1.67 \text{ g/cm}^3$  et  $\rho^{EXP} = 2.99 \text{ g/cm}^3$  [139] au point de fusion). Le coefficient  $\alpha_l$  qui en découle pour  $T > T_f$  est aussi très supérieur aux données expérimentales de Lange et Carmichael [133].

Dans les trois cas, l'expansion du volume à la fusion ainsi que la densité du liquide semblent être mal définies dans le potentiel. Une mauvaise description des interactions à longue distance dans les oxydes peut en être la cause.

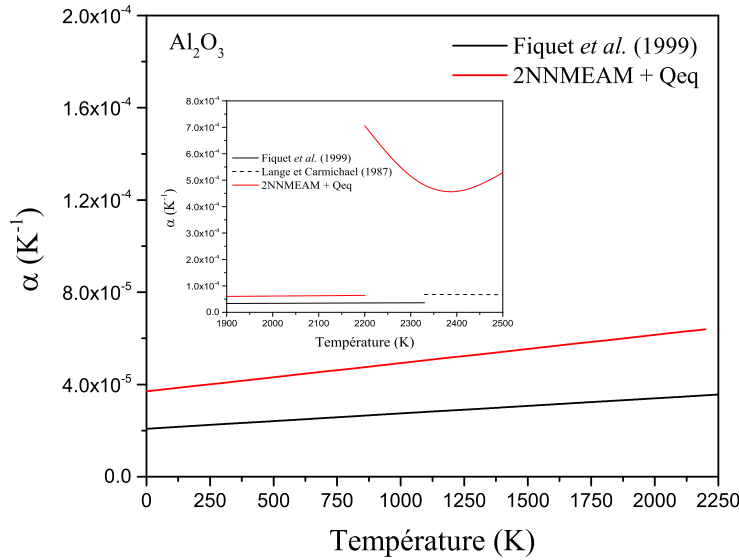


Figure 4.4 Coefficient de dilatation volumique en fonction de la température pour le composé  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La courbe rouge représente le résultat obtenu par MD en utilisant le potentiel 2NN-MEAM+Qeq. La courbe noire représente les valeurs expérimentales [138, 133]). L'encadré dans la figure montre les résultats au delà du point de fusion.

**RDF** – Le calcul de la fonction de distribution radiale partielle donne l'accès aux distances entre premiers et seconds voisins et permet donc d'étudier l'ordonnement à courte et

longue distance. Les RDF ont été calculées pour  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en phase liquide proche de leur température de fusion (Figure C.2, Figure C.1 et Figure 4.5 respectivement).

Dans le cas du  $\text{TiO}_2$  liquide, la distance du premier voisin pour la liaison Ti-O ( $r = 1.94 \text{ \AA}$ , premier pic) montre une bonne corrélation avec la valeur calculée par Hoang en MD ( $r = 1.99 \text{ \AA}$ , premier pic) [140] (voir Figure C.2, (b)), contrairement à la distance du second voisin dont le comportement diffère (présence de deux pics à  $r = 3.81$  et  $4.46 \text{ \AA}$  dans les calculs de Hoang, présence d'un seul pic à  $r = 4.32 \text{ \AA}$  en 2NNMEAM+Qeq). Le premier pic de la liaison Ti-Ti obtenu avec le présent potentiel est constitué d'un amas de trois pics dont le pic centrale, à  $r = 3.14 \text{ \AA}$ , est proche de la valeur de Hoang  $r = 3.25 \text{ \AA}$  (Figure C.2, (a)). Le second pic est légèrement sous estimé ( $r_{\text{MEAM}} = 5.93 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Hoang}} = 6.11 \text{ \AA}$ ). Enfin, le premier pic de la liaison O-O est similaire dans les 2 cas ( $r_{\text{MEAM}} = 2.56 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Hoang}} = 2.53 \text{ \AA}$ ). Le présent potentiel montre un second pic à  $r = 3.79 \text{ \AA}$ , ainsi qu'un troisième à  $r = 5.66 \text{ \AA}$ . Ce dernier correspondrait au second pic de Hoang à  $r = 5.10 \text{ \AA}$  et serait donc surestimé (voir Figure C.2, (c)).

La Figure C.1 montre les résultats obtenus pour les RDF partielles du composé  $\text{SiO}_2$  liquide. Dans le cas des liaisons Si-O et O-O (Figure C.1, (b) et (c) respectivement), les résultats obtenus avec le potentiel 2NNMEAM concordent avec les calculs MD *ab initio* de Benoit *et al.* [141] pour le premier et le second pic. Les distances des premiers et seconds voisins de la liaisons Si-O en 2NNMEAM sont  $r_{\text{MEAM}} = 1.63$  et  $4.11 \text{ \AA}$ , comparé à  $r_{\text{Benoit}} = 1.61$  et  $4.08 \text{ \AA}$ . De même pour la liaison O-O, les distances des premiers et seconds voisins en 2NNMEAM sont  $r_{\text{MEAM}} = 2.66$  et  $5.10 \text{ \AA}$  comparées à  $r_{\text{Benoit}} = 2.69$  et  $5.08 \text{ \AA}$ . La liaison Si-Si quant à elle est mal décrite (voir Figure C.1, (a)). La distance des premiers voisins est très surestimée ( $r_{\text{MEAM}} = 3.18 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Benoit}} = 2.14 \text{ \AA}$ ) alors que la distance des seconds voisins est sous estimée ( $r_{\text{MEAM}} = 5.00 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Benoit}} = 5.23 \text{ \AA}$ ).

Enfin, pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liquide, les résultats obtenus avec le présent potentiel sont satisfaisants comparés aux valeurs obtenus en MD par Landron *et al.*, valeurs calculées à partir du facteur de structure expérimental à 2500 K [142]. Pour la liaison Al-O (voir Figure 4.5, (b)), la valeur du premier pic en 2NNMEAM est proche de la valeur de Landron ( $r_{\text{MEAM}} = 1.86 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Landron}} = 1.81 \text{ \AA}$ ), et la valeur du second pic,  $r = 4.17 \text{ \AA}$ , est légèrement sous estimée par rapport à la valeur de Landron *et al.*,  $r = 4.38 \text{ \AA}$ . De la même manière pour la liaison Al-Al, la distance des premiers voisins obtenue avec le présent potentiel,  $r = 3.16 \text{ \AA}$ , est proche de la valeur de Landron *et al.*,  $r = 3.24 \text{ \AA}$ , alors que la distance des seconds voisins est sous estimée ( $r_{\text{MEAM}} = 5.63 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Landron}} = 5.81 \text{ \AA}$ ). Enfin, dans le cas de la liaison O-O, la distance des premiers voisins est sous estimée ( $r_{\text{MEAM}} = 2.47 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Landron}} = 2.81 \text{ \AA}$ ) alors que la distance des seconds voisins est très proche de la valeur de Landron *et al.* ( $r_{\text{MEAM}} = 5.30 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Landron}} =$

5.33 Å).

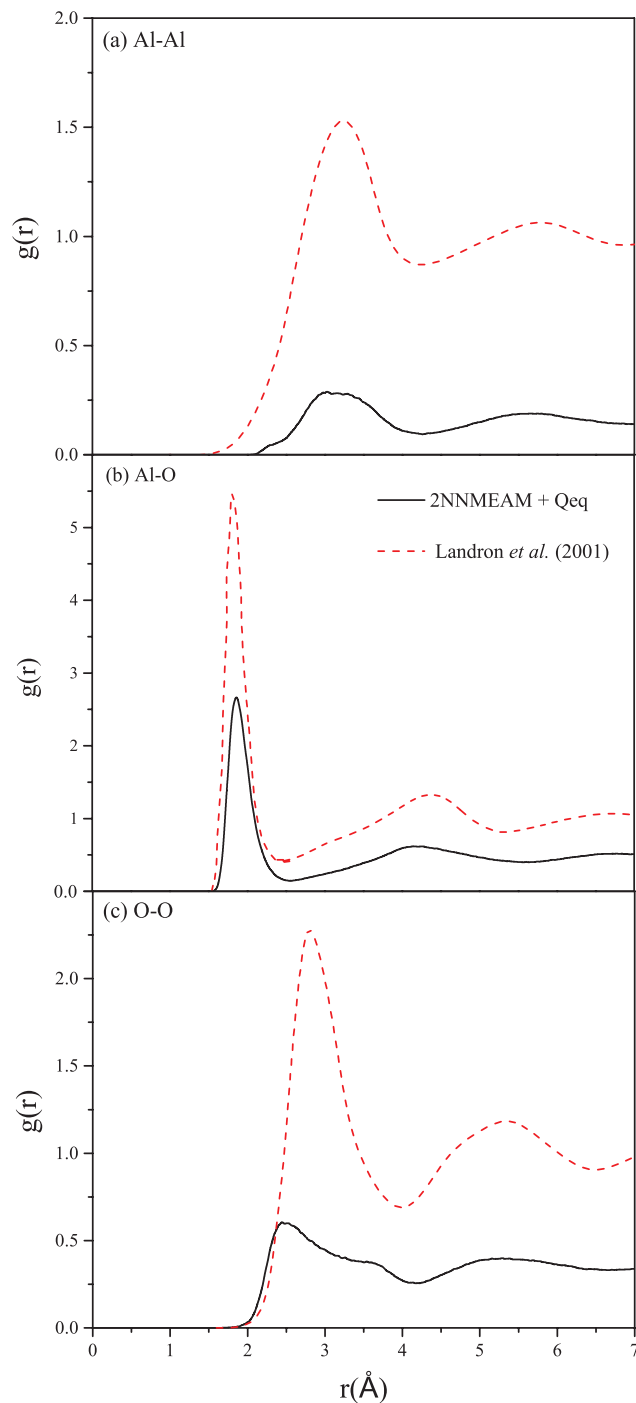


Figure 4.5 Fonctions de distributions radiales partielles pour le composé  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liquide. La courbe noire représente le résultat obtenu par MD proche de la température de fusion (2300K) en utilisant le potentiel 2NNMEAM+Qeq. La courbe rouge en tiret représente les valeurs obtenues en MD par Landron *et al.* à partir du facteur de structure expérimental à 2500K [142]. (a) liaison Al-Al, (b) liaison Al-O et (c) liaison O-O.

Ces résultats montrent que les distances des premiers et seconds voisins sont globalement assez bien respectées. Le nombre de coordination,  $N_{ij}$ , est le nombre moyen d'atome de type  $j$  dans une sphère de rayon  $R$  autour de l'atome  $i$ , et peut être calculé à partir de la RDF. Ceci permet de relier les résultats de simulation de dynamique moléculaire à une grandeur observable. Le nombre de coordination le plus souvent mesuré est le nombre d'oxygène qui entoure l'atome de métal  $M$  (Ti, Si et Al) et qui concerne la distance des premiers voisins de la liaison M-O. Il est calculé en utilisant l'expression suivante [143] :

$$N_{ij} = \rho x_j \int_0^{R_{min}} 4\pi r^2 g_{ij}(r) dr \quad (4.19)$$

$R_{min}$  est la position du premier minima de la RDF partielle,  $\rho$  est la densité, calculée comme  $\rho = N/V$  avec  $N$  le nombre d'atomes et  $V$  le volume de la maille, et  $x_j$  est la fraction molaire d'atomes de type  $j$ . Les résultats obtenus sont présentés Tableau 4.3.

Tableau 4.3 Nombres de coordination obtenus à partir du premier pic des RDF partielles de la liaison M-O ( $M = \text{Ti, Si, Al}$ ) pour les composés  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en phase liquide. <sup>a</sup> [140], <sup>b</sup> [141], <sup>c</sup> [142].

Composé	2NNMEAM	autres
$\text{TiO}_2$	1.88	4.64 <sup>a</sup>
$\text{SiO}_2$	1.00	4.26 <sup>b</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.36	4.42 <sup>c</sup>

On peut constater que le nombre d'atomes d'oxygène autour des atomes  $M$  est très sous estimé par le potentiel 2NNMEAM+Qeq pour les trois composés. Ceci montre une mauvaise description des interactions à courte distance dans les oxides liquides.

**Diffusivité** – La dernière propriété étudiée est la diffusivité de l'atome de métal. C'est une propriété importante dans la description de la dissolution du métal dans son oxide. Le coefficient de diffusion  $D$  est calculé à l'aide de la relation d'Einstein :

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD}{t} \quad (4.20)$$

avec  $d$  la dimension du système. Dans ce cas,  $d = 3$  car les atomes peuvent migrer dans les trois dimensions. Le déplacement au carré moyen (MSD) mesure la différence entre la position initiale de l'atome  $i$  et sa position au cours du temps, et est calculé comme :



$$MSD = \sum_{i=1}^N \frac{\langle ||r_i(t) - r_i(0)||^2 \rangle}{N} \quad (4.21)$$

avec  $r_i(t)$  le vecteur de position de l'atome de métal  $i$  au temps  $t$ ,  $r_i(0)$  sa position initiale et  $N$  le nombre d'atomes de métal. Le vecteur de position est calculé toutes les 0,05ps pour un temps total de 100ps.

Le MSD a été calculé pour le  $TiO_2$  liquide à  $T=2400K$  ( $\rho = 1.96 \text{ g/cm}^3$ ). Le coefficient de diffusion qui en découle est alors  $D = 5,07 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Le MSD n'a pas pu être calculé pour  $SiO_2$  liquide car celui-ci n'était pas stable sur la durée de la simulation. Pour  $Al_2O_3$  liquide à  $T=2300K$  ( $\rho = 1.55 \text{ g/cm}^3$ ), le coefficient de diffusion calculé est  $D = 4.93 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Cette valeur peut être comparée à la valeur calculée par Hoang en dynamique moléculaire pour  $Al_2O_3$  liquide à 2500K,  $D = 0.36 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [144], ou à celle obtenue par Gheribi *et al.* en MD couplée à des calculs *ab initio* à 2450 K,  $D = 0.961 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [145]. Les valeurs obtenus avec le présent potentiel sont très surestimées, et sont du même ordre de grandeur que la valeur obtenue par Hoang pour  $Al_2O_3$  liquide à 4000K,  $D = 4.12 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [144]. Cette valeur trop élevée du coefficient de diffusion est à mettre en lien avec la densité sous estimée des oxides liquides, qui correspondrait donc à la densité pour une température plus élevée.

L'étude des différentes propriétés proposées dans cette section montre une mauvaise description des oxides liquides par le potentiel 2NNMEAM+Qeq, qui nécessiterait des améliorations dans ce sens.

Une idée à explorer serait d'utiliser un autre ensemble de paramètres, qui serait moins bon pour la phase solide, mais qui décrirait mieux la phase liquide. Cependant, chaque test nécessite au minimum 30 jours de calculs, et rend donc cette solution longue et fastidieuse. Une solution plus simple à mettre en place serait l'ajout d'un terme de dispersion dans le calcul de l'énergie sous la forme :

$$V_{dispersion} = - \sum_{i,j>i} [f_6^{ij}(r^{ij})C_6^{ij}/(r^{ij})^6 + f_8^{ij}(r^{ij})C_8^{ij}/(r^{ij})^8] \quad (4.22)$$

avec  $C_6^{ij}(C_8^{ij})$  le coefficient de dispersion dipôle-dipôle (dipôle-quadrupole) et les  $f_n^{ij}$  des fonctions de Tang-Toennies [146].

Malgré tout, ce potentiel décrit bien les phases solides, ce qui est son utilisation initiale.

#### 4.4 Dissolution du métal dans son oxide

Malgré les propriétés du liquide incorrectes, des simulation ont été effectuées afin de tester la capacité du potentiel 2NNMEAM+Qeq à décrire la dissolution du métal dans son oxide. Pour ce faire, des atomes de Ti et Al neutres ont été ajoutés à des positions aléatoires dans  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liquides respectivement, jusqu'à atteindre les composés stoechiométriques  $\text{TiO}$  ( $\text{Ti}_2\text{O}_2$ ) et  $\text{AlO}$  ( $\text{Al}_3\text{O}_3$ ). L'évolution de l'enthalpie de mélange et des charges atomiques a ensuite été calculée en fonction de la fraction molaire de composé stoechiométrique (MO)  $x_{MO}$ . Il est supposé qu'à l'ajout d'un atome de métal, celui-ci va se combiner avec une molécule d'oxide pour former 3 molécules de  $\text{AlO}$  dans le cas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou 2 molécules de  $\text{TiO}$  dans le cas de  $\text{TiO}_2$ . La fraction molaire de MO est alors :

$$x_{MO} = \frac{n_{MO}}{n_{MO} + n_{oxide}} \quad (4.23)$$

Ces simulations n'ont pas pu être effectuées pour le composé  $\text{SiO}_2$  car sa phase liquide était trop instable.

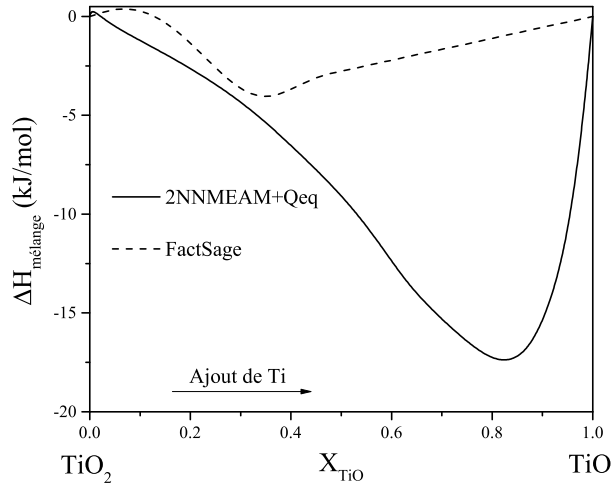


Figure 4.6 Différence d'enthalpie de mélange en fonction de la fraction molaire de  $\text{TiO}$  pour le composé  $\text{TiO}_2$  liquide à 2400 K.

La différence d'enthalpie de mélange est calculée de la manière suivante :

$$\Delta H_{mélange} = H - x_{MO}H_{MO} - (1 - x_{MO})H_{oxide} \quad M = \{Al, Ti\} \quad (4.24)$$

Les résultats obtenus sont présentés en Figure D.1 et Figure 4.6 pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  respectivement. L'enthalpie de mélange est négative pour les deux composés. De plus, la courbe est

disymétrique avec un minimum en  $x_{AlO} = 0.75$  pour le composé  $Al_2O_3$ , et disymétrique avec un minimum en  $x_{TiO} = 0.82$  pour le composé  $TiO_2$ . Le calcul de l'enthalpie de mélange entre  $TiO_2$  et  $TiO$  a été effectué avec le logiciel FactSage, en utilisant la base de donnée FToxid pour  $TiO_2$  et FactPS pour  $TiO$ . Le résultat obtenu est présenté Figure 4.6 et comparé avec celui du potentiel 2NNMEAM+Qeq. On constate une importante différence de comportement, avec un minimum à  $x_{TiO} = 0.35$  pour le calcul FactSage. À noter que cette courbe n'est pas obtenu en simulant la dissolution de Ti dans  $TiO_2$  dans le cas de FactSage, ce qui peut être la cause de cette différence de résultats. L'enthalpie de mélange entre  $Al_2O_3$  et  $AlO$  n'a pas été calculée avec FactSage car le composé  $AlO$  n'est stable qu'à l'état gazeux. Cependant, on peut supposer un résultat similaire à celui de  $TiO_2$ , leur courbe calculé avec le potentiel 2NNMEAM+Qeq étant similaire.

Le ratio de charges est ensuite calculé en fonction de la fraction molaire de MO. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 4.7 et Figure D.2 pour  $Al_2O_3$  et  $TiO_2$  respectivement. Dans les deux cas, on observe un écart à la linéarité, plus prononcé pour le  $TiO_2$ . C'est écart est le signe d'un effet de polarisation de la liaison M-O, qui induit une distribution des charges non uniforme.

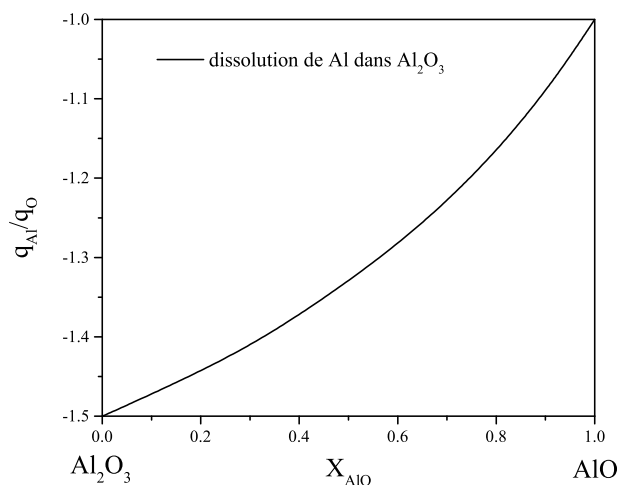


Figure 4.7 Ratio de charge en fonction de la fraction molaire de  $AlO$  pour le composé  $Al_2O_3$  liquide à 2500 K.

Le travail présenté dans ce chapitre est encore très exploratoire, mais donne bon espoir en l'utilisation de ce potentiel pour des simulations de métaux dissous dans des oxides. En allant plus loin, il serait possible d'optimiser un nouvel ensemble de paramètres pour le fluor, afin de simuler  $NaF$  ainsi que la dissolution du  $Na$  dans celui-ci. Mais cela nécessite au préalable une amélioration du potentiel en ce qui concerne le volume à la fusion, en ajoutant par exemple

des termes de dispersion, qui ne sont pas présents à l'heure actuelle dans le formalisme 2NNMEAN+Qeq.

## CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

Le travail effectué dans ce mémoire peut être présenté sous trois formes différentes : l'une d'un point de vue théorique, avec la création d'un nouveau modèle pour la conductivité électronique des métaux dissous dans un sel fondu ; une autre d'un point de vue simulation numérique, avec l'utilisation de la dynamique moléculaire et d'un potentiel interatomique pour simuler des oxydes liquides ; et enfin d'un point de vue plus appliqué, avec des prédictions sur la conductivité électronique des bains cryolithique du procédé Hall-Héroult en extrapolant le modèle théorique. Dans les trois cas, d'importantes avancées ont été apportées par le travail effectué durant cette maîtrise.

D'un point de vue théorique, les modèles déjà existants dans la littérature n'étaient pas assez satisfaisants. En effet, ces derniers ne se focalisaient que sur quelques systèmes en particulier, et non sur tous les systèmes M-MX ( $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$  ;  $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ). Par exemple, Wilson a travaillé seulement sur les systèmes au potassium, tandis que Haarberg *et al.* ainsi que Egan et Freyland n'ont étudié que les systèmes au sodium. Ils ne prennent donc pas en compte dans leurs modèles la différence de comportement entre les systèmes au potassium et au sodium observés expérimentalement. Pour remédier à ce problème, notre modèle s'est basé sur une étude globale de tous les systèmes M-MX, ainsi que sur toute la gamme de température du point de fusion du sel jusqu'au domaine de température au-dessus du point de consolute. Les résultats obtenus avec notre modèle sont très satisfaisants, et reproduisent dans la majorité des cas les valeurs expérimentales dans la gamme de concentration d'intérêt (dilué en métal,  $x < 0.01$ ).

Cependant, le manque de données expérimentales rend le développement du modèle plus complexe. En effet, seulement peu d'auteurs ont travaillé sur la mesure de la conductivité électronique des systèmes M-MX. De plus, pour chacun des systèmes, un seul des deux domaines de température (au-dessus et en dessous de la température de consolute) n'est disponible. Les systèmes au sodium n'ont aucune donnée au-dessus du point de consolute dû à des limitations techniques qui empêchent de monter trop haut en température. Dans le cas des systèmes au potassium et au césium, aucune mesure n'a été effectuée en-dessous de la température de consolute. Les systèmes au lithium et au rubidium, quant à eux, n'ont pas été étudiés expérimentalement. Ce manque de données nous oblige à poser de nombreuses hypothèses qui peuvent mener à une baisse de précision du modèle et une mauvaise interprétation du phénomène. Un bon moyen de contourner ce problème est d'utiliser la simulation

numérique afin d'estimer les données.

D'un point de vue simulation numérique, plusieurs auteurs ont effectué auparavant des simulations de dynamique moléculaire sur l'alumine liquide avec un potentiel d'interaction interatomique [147] ou un potentiel de paire [148, 149, 150], mais ces différents potentiels ne prennent en compte seulement les interactions ioniques. Nous avons choisi de travailler avec le potentiel 2NNMEAM+Qeq car nous sommes en contact direct avec l'équipe sud coréenne de B. J. Lee qui a développé le potentiel et qui nous a fourni tous les codes nécessaires à nos travaux. Il faut savoir que combiner à la fois les interactions métalliques/covalentes et ioniques dans un même potentiel est un défi technique. Le potentiel 2NNMEAM+Qeq est le plus abouti des potentiels mixtes pour les solides, mais nécessite encore des améliorations pour la phase liquide des oxydes qui n'ont pas pu être effectuées durant cette maîtrise.

Le but initial de cette partie du projet était d'optimiser les paramètres du potentiel pour le fluor ainsi que la liaison Na-F et Al-F en plus de ceux pour la liaison Al-O, afin de simuler les systèmes NaF,  $\text{AlF}_3$  et NaF- $\text{AlF}_3$  ainsi que NaF- $\text{AlF}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mais les problèmes techniques rencontrés ont ralenti le développement du potentiel dans ce sens. Cependant, les travaux réalisés donnent de l'espoir pour la suite quant à l'utilisation de ce potentiel pour la simulation de métal dissous dans les systèmes cités ci-dessus, ainsi que le calcul de la conductivité ionique à partir de la variation de la densité de charge en fonction du temps [151].

D'un point de vue appliqué, notre modèle théorique donne des résultats très satisfaisants compte tenu qu'il n'existe la encore que très peu de données sur la conductivité électronique des bains cryolithiques du procédé Hall-Héroult. Le côté prédictif d'un modèle théorique est un atout majeur pour les industries qui ont besoin de ces données générées afin d'améliorer leur consommation en énergie, leur rentabilité et leur productivité. Des modèles existent pour prédire certaines propriétés des bains cryolithiques, comme par exemple le modèle quasichimique modifié, pour la densité des bains NaF- $\text{AlF}_3$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [152]. Cependant, il n'existe aucun modèle publié sur la prédiction de la conductivité électronique des bains cryolithiques. Notre travail permet donc une avancée dans ce domaine, même s'il reste encore limité.

En effet, seul les bains cryolithiques contenant les additifs LiF et KF peuvent être prédits avec notre modèle. Les additifs divalents de type  $\text{MX}_2$ , tels que  $\text{CaF}_2$  et  $\text{MgF}_2$ , ne sont pas pris en compte. Pour se faire, il est nécessaire d'étendre le modèle aux systèmes M- $\text{MX}_2$ . Malheureusement, il n'existe que très peu de données pour la conductivité électronique de ces systèmes [153]. Des tests préliminaires ont été effectués sur les systèmes au calcium, Ca-

$\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca-CaBr}_2$  et  $\text{Ca-CaI}_2$ , en utilisant les paramètres des systèmes monovalents associés, c'est à dire respectivement  $\text{M-MCl}$ ,  $\text{M-MBr}$  et  $\text{M-MI}$ . Des résultats corrects sont obtenus, mais qui peuvent être améliorés.

## CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les travaux présentés dans ce mémoire constituent une grande avancée, tant d'un point de vue théorique sur la compréhension du phénomène de conductivité électronique dans les systèmes métal-sel fondu, que d'un point de vue pratique sur la prédiction de la conductivité des bains cryolithiques du procédé Hall-Héroult. Le modèle reproduit correctement la majorité des valeurs expérimentales de conductivité électronique des systèmes M-MX dans le domaine dilué en métal, ainsi que la conductivité électronique d'un bain standard NaF-AlF<sub>3</sub> saturé en alumine mesurée par Haarberg *et al.*, et la combinaison des différents systèmes monovalents permet de prédire la conductivité électrique et le nombre de transport des électrons pour différentes compositions de bains cryolithiques. Néanmoins, le travail effectué sur le potentiel 2NNMEAM+Qeq pour l'alumine fondue a permis de mettre en avant des problèmes liés à la description de la dispersion dans les oxides liquides, mais donne espoir quant à l'utilisation du potentiel pour la simulation de la dissolution de métal dans un sel fondu. Les propriétés obtenues pour l' $\alpha$ -alumine solide et ses polymorphes sont proches des valeurs expérimentales, tandis que les propriétés à la fusion, principalement le volume, sont surestimées, induisant une sous estimation de la densité du liquide et une surestimation de ses propriétés de diffusion.

Malgré les bons résultats obtenus dans la première partie de ce travail, certaines limitations et contraintes sont à prendre en considération. Pour le moment, le modèle théorique se limite aux systèmes monovalents M-MX ainsi qu'aux combinaisons entre les différents systèmes monovalents, et très peu de tests ont été effectués sur les systèmes divalents. La contrainte la plus importante du modèle est son besoin de données expérimentales, afin de prédire au mieux la conductivité électronique. Les données expérimentales sont utiles pour trouver des corrélations, qui sont ensuite utilisées pour prédire la conductivité des systèmes qui n'ont pas de données. Il est donc nécessaire d'avoir un bon nombre de valeurs expérimentales pour pouvoir établir ces corrélations, ce qui n'est pas le cas pour nos systèmes M-MX. Il en est de même pour la conductivité électronique des bains cryolithiques. Si le peu de données que l'on a est faussé, par les conditions expérimentales par exemple, le modèle se trouve être faussé aussi.

Dans le cas du potentiel 2NNMEAM+Qeq, et des simulations numériques en général, une contrainte à prendre en considération est le temps de simulation. En effet, plus le calcul se veut être précis, plus le temps de calcul sera important. Il faut donc trouver un compromis entre la précision désirée et le temps de calcul.



Afin d'améliorer le modèle théorique, il faudrait obtenir des données expérimentales pour chaque système M-MX, avec, pour chacun d'eux, des données au dessus et en dessous de leur température de consolute. De même, plus de données sur la conductivité électronique des bains cryolithiques sont nécessaires. De plus, afin de se rapprocher au mieux de la composition actuelle des bains cryolithiques, avec l'ajout de  $\text{CaF}_2$ , il faut étendre le modèle aux systèmes divalents M-MX<sub>2</sub>, qui nécessitent eux aussi plus de données expérimentales. L'estimation de ses données avec le potentiel 2NNMEAM+Qeq est encore au stade embryonnaire tant que le phénomène de dispersion ne sera pas amélioré, en ajoutant des termes supplémentaires au calcul de l'énergie. Cela permettra de valider le potentiel sur les oxides liquides, et entamer l'optimisation des paramètres pour les différents halogènes, à commencer par le fluor.

Le travail effectué durant cette maîtrise est un point de départ satisfaisant dans la modélisation de la conductivité électronique des bains cryolithiques du procédé Hall-Héroult. Néanmoins, il reste encore de nombreuses améliorations et recherches à effectuer pour parvenir à l'objectif.

## RÉFÉRENCES

- [1] “Propriété de l’aluminium : physique et mécanique,” 2019.
- [2] “Composition chimique de la croute terrestre,” 2019.
- [3] R. n. Canada, “Faits sur l’aluminium,” Feb. 2018.
- [4] H. Sainte-Claire Deville, *De l’Aluminium, ses propriétés, sa fabrication et ses applications, par M. Hi. Sainte-Claire Deville,...* 1859.
- [5] A. Hind, S. Bhargava, and S. Grocott, “The Surface Chemistry of Bayer Process Solids : A Review,” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 146, pp. 359–374, Jan. 1999.
- [6] M. H. Charles, “Process of reducing aluminium from its fluoride salts by electrolysis,” Apr. 1889.
- [7] K. Grjotheim and H. Kvande, eds., *Introduction to aluminium electrolysis : understanding the Hall-Héroult process*. Düsseldorf : Aluminium-Verlag, 2nd ed ed., 1993.
- [8] “Aluminum applications - aluminum smelting process.”
- [9] B. Bhattacharyya, *Electrochemical Micromachining for Nanofabrication, MEMS and Nanotechnology*. William Andrew, Apr. 2015.
- [10] S. Prasad, “Studies on the Hall-Heroult aluminum electrowinning process,” *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 11, pp. 245–251, June 2000.
- [11] V. Dassylva-Raymond, *Prédiction de l’efficacité de courant du procédé Hall-Héroult /.* [Chicoutimi] : Université du Québec à Chicoutimi, 2009.
- [12] B. Lillebuen, M. Bugge, and H. Høie, “Alumina Dissolution and Current Efficiency in Hall-Héroult Cells,” *TMS Annual Meeting*, Jan. 2009.
- [13] L. Dion, L. Kiss, P. Chartrand, G. Dufour, and F. Laflamme, “Sodium Content in Aluminum and Current Efficiency – Correlation Through Multivariate Analysis,” *TMS Light Metals*, pp. 741–746, Feb. 2013.
- [14] A. Solheim, “Crystallization of cryolite and alumina at the metal-bath interface in aluminium reduction cells,” *Light Metals : Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania)*, pp. 225–230, 01 2002.
- [15] H. U. Borgstedt, “Chemical reactions in alkali metals,” in *Analytical Problems, Topics in Current Chemistry*, pp. 125–156, Springer Berlin Heidelberg, 1986.

- [16] M. S. Green, “Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 22, pp. 398–413, Mar. 1954.
- [17] R. Kubo, “Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 12, pp. 570–586, June 1957.
- [18] R. E. Jones, D. K. Ward, and J. A. Templeton, “Spatial resolution of the electrical conductance of ionic fluids using a Green-Kubo method,” *J. Chem. Phys.*, vol. 141, p. 184110, Nov. 2014.
- [19] B. J. Alder and T. E. Wainwright, “Phase Transition for a Hard Sphere System,” *J. Chem. Phys.*, vol. 27, pp. 1208–1209, Nov. 1957.
- [20] A. Rahman, “Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. A405–A411, Oct. 1964.
- [21] Jones J. E. and Chapman Sydney, “On the determination of molecular fields. —II. From the equation of state of a gas,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 106, pp. 463–477, Oct. 1924.
- [22] P. M. Morse, “Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels,” *Phys. Rev.*, vol. 34, pp. 57–64, July 1929.
- [23] R. A. Buckingham and J. E. Lennard-Jones, “The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 168, pp. 264–283, Oct. 1938.
- [24] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, “The stopping and range of ions in matter,” in *Treatise on Heavy-Ion Science : Volume 6 : Astrophysics, Chemistry, and Condensed Matter* (D. A. Bromley, ed.), pp. 93–129, Boston, MA : Springer US, 1985.
- [25] F. H. Stillinger and T. A. Weber, “Computer simulation of local order in condensed phases of silicon,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, pp. 5262–5271, Apr. 1985.
- [26] J. Tersoff, “New empirical approach for the structure and energy of covalent systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 6991–7000, Apr. 1988.
- [27] D. W. Brenner, “Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 9458–9471, Nov. 1990.
- [28] M. S. Daw and M. I. Baskes, “Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, pp. 6443–6453, June 1984.

- [29] J. C. Butcher, *Numerical methods for ordinary differential equations*. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ : J. Wiley, 2003.
- [30] C. Runge, "Ueber die numerische Auflösung von Differentialgleichungen," *Math. Ann.*, vol. 46, pp. 167–178, June 1895.
- [31] L. Verlet, "Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules," *Phys. Rev.*, vol. 159, pp. 98–103, July 1967.
- [32] F. Y. Fraige and P. A. Langston, "Integration schemes and damping algorithms in distinct element models," *Advanced Powder Technology*, vol. 15, pp. 227–245, Jan. 2004.
- [33] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson, "A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters," *Journal of Chemical Physics*, vol. 76, pp. 637–649, Jan. 1982.
- [34] A. E. Gheribi, K. Machado, D. Zanghi, C. Bessada, M. Salanne, and P. Chartrand, "On the determination of ion transport numbers in molten salts using molecular dynamics," *Electrochimica Acta*, vol. 274, pp. 266–273, June 2018.
- [35] J. W. Johnson and M. A. Bredig, "Miscibility of metals with salts in the molten state. iii. the potassium-potassium halide systems," *J. Phys. Chem.*, vol. 62, pp. 604–607, May 1958.
- [36] M. A. Bredig and H. R. Bronstein, "Miscibility of liquid metals with salts. iv. the sodium—sodium halide systems at high temperatures," *J. Phys. Chem.*, vol. 64, pp. 64–67, Jan. 1960.
- [37] A. S. Dworkin, H. R. Bronstein, and M. A. Bredig, "Miscibility of metals with salts. vi. lithium-lithium halide systems," *J. Phys. Chem.*, vol. 66, pp. 572–573, Mar. 1962.
- [38] M. A. Bredig, H. R. Bronstein, and W. T. Smith, "Miscibility of liquid metals with salts. ii. the potassium-potassium fluoride and cesium-cesium halide systems," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, pp. 1454–1458, Mar. 1955.
- [39] M. A. Bredig and J. W. Johnson, "Miscibility of metals with salts. v. the rubidium-rubidium halide systems," *J. Phys. Chem.*, vol. 64, pp. 1899–1900, Dec. 1960.
- [40] F. Yonezawa and T. Ogawa, "Metal-Nonmetal Transitions in Expanded Fluids — Electronic and Thermodynamic Properties—," *Progress of Theoretical Physics Supplement*, vol. 72, pp. 1–80, 1982.
- [41] P. P. Edwards and C. N. R. Rao, *The Metallic and nonmetallic states of matter*. Taylor & Francis, 1985.

- [42] J. C. Thompson, *Electrons in liquid ammonia*. Oxford [England] : Clarendon, 1976.
- [43] N. Nicoloso and W. Freyland, "Magnetic Susceptibility of Liquid Alkali Metal-Alkali Halide Solutions," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 135, no. 135, pp. 39–49, 2011.
- [44] W. Freyland, K. Garbade, and E. Pfeiffer, "Optical Study of Electron Localization Approaching a Polarization Catastrophe in Liquid  $\text{{K}}_x\text{{Cl}}_{1-x}$ ," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, pp. 1304–1306, Oct. 1983.
- [45] W. W. Warren, S. Sotier, and G. F. Brennert, "Resolution of the Conductivity Dilemma in Liquid Solutions of Alkali Metals in Alkali Halides," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, pp. 1505–1508, May 1983.
- [46] D. Nattland, H. Heyer, and W. Freyland, "Metal-Nonmetal Transition in Liquid Alkali Metal-Alkali Halide Melts : Electrical Conductivity and Optical Reflectivity Study," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 149, no. 1, pp. 1–15, 1986.
- [47] T. E. Faber and J. M. Ziman, "A Theory of the Electrical Properties of Liquid Metals," *Philosophical Magazine*, vol. 11, no. 109, pp. 153–173, 1965.
- [48] N. F. MOTT, "Metal-Insulator Transition," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 40, pp. 677–683, Oct. 1968.
- [49] G. Senatore and M. P. Tosi, "Non-metal—metal transition in molten potassium-potassium—halide solutions," *Philosophical Magazine B*, vol. 51, pp. 267–271, Mar. 1985.
- [50] G. J. Morgan, R. Gilbert, and B. J. Hickey, "The resistivity of alkali-metal halide solutions and the effects of  $2k_F$  scattering," *J. Phys. F : Met. Phys.*, vol. 15, pp. 2171–2176, Oct. 1985.
- [51] N. H. Nachtrieb, C. Hsu, M. Sosis, and P. A. Bertrand, "The Non-Metal to Metal Transition in Metal Molten Salt Solutions," *ECS PV*, vol. 1976-6, pp. 506–522, Jan. 1976.
- [52] H. R. Bronstein and M. A. Bredig, "The Electrical Conductivity of Solutions of Alkali Metals in their Molten Halides1," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, pp. 2077–2081, May 1958.
- [53] H. R. Bronstein and M. A. Bredig, "THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SOLUTIONS OF METALS IN THEIR MOLTEN HALIDES. II. SODIUM—SODIUM IODIDE, POTASSIUM—POTASSIUM IODIDE, AND POTASSIUM—POTASSIUM FLUORIDE1," *J. Phys. Chem.*, vol. 65, pp. 1220–1224, July 1961.

- [54] A. H. W. Aten, "Electrical conduction in mixtures of metals and their salts. ii.," *Z. physik. Chem.*, vol. 73, pp. 578–97, 1910.
- [55] A. H. Aten, "Electrical conduction in mixtures of metals and their salts. i.," *Z. physik. Chem.*, vol. 66, pp. 641–72, 1909.
- [56] L. C. Lewis, "Determination of equilibrium between atoms and molecules of an alkali vapor by a molecular ray method.," *Z. Phys.*, vol. 69, pp. 786–809, 1931.
- [57] G. Steinleitner, W. Freyland, and F. Hensel, "Electrical conductivity and excess volume of the liquid alloy system Li–Bi," *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 79, no. 12, pp. 1186–1189, 1975.
- [58] S. Sotier, H. Ehm, and F. Maidl, "Electrical conductivity of liquid Cs-CsI mixtures," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 61-62, pp. 95–100, Jan. 1984.
- [59] G. M. Haarberg, K. S. Osen, and J. J. Egan, "Electronic Conduction in Molten Sodium Chloride," *ECS PV*, vol. 1987-7, pp. 235–243, Jan. 1987.
- [60] G. M. Haarberg, K. S. Osen, J. J. Egan, H. Heyer, and W. Freyland, "Electronic Transport in Molten Salt Rich Na — NaX Solutions (X = Br, I)," *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 92, no. 2, pp. 139–147, 1988.
- [61] J. B. Wagner and C. Wagner, "Electrical Conductivity Measurements on Cuprous Halides," *J. Chem. Phys.*, vol. 26, pp. 1597–1601, June 1957.
- [62] J. J. Egan, "Coulometric titrations using calcium fluoride solid electrolytes to study some ionic alloys.," *High Temp. Sci.*, vol. 19, no. 2, pp. 111–25, 1985.
- [63] M. V. Smirnov, V. V. Chebykin, and L. A. Tsiovkina, "The thermodynamic properties of sodium and potassium dissolved in their molten chlorides, bromides, and iodides," *Electrochimica Acta*, vol. 26, pp. 1275–1288, Sept. 1981.
- [64] G. M. Haarberg, J. Thonstad, J. J. Egan, R. Oblakowski, and S. Pietrzyk, "Electrical conductivity measurements in cryolite alumina melts in the presence of aluminum.," *Light Met. (Warrendale, Pa.)*, pp. 221–5, 1996.
- [65] R. Landauer, "The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures," *Journal of Applied Physics*, vol. 23, pp. 779–784, July 1952.
- [66] E. G. Wilson, "Electrical Conductivity of a Metal Dissolved in a Molten salt," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 10, pp. 432–434, May 1963.
- [67] J. M. Ziman, "A theory of the electrical properties of liquid metals. I : The monovalent metals," *The Philosophical Magazine : A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, vol. 6, pp. 1013–1034, Aug. 1961.

- [68] P. W. LANGHOFF, S. T. EPSTEIN, and M. KARPLUS, "Aspects of Time-Dependent Perturbation Theory," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 44, pp. 602–644, July 1972.
- [69] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons : The Theory of Transport Phenomena in Solids*. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences, Oxford, New York : Oxford University Press, Apr. 2001.
- [70] M. Shimoji and K. Ichikawa, "Electrical conductivity of metals dissolved in molten salts," *Physics Letters*, vol. 20, pp. 480–481, Mar. 1966.
- [71] K. Ichikawa and M. Shimoji, "Electrical conductivity of molten metal+salt mixtures. Antimony+antimony iodide, bismuth+bismuth bromide, and bismuth+bismuth chloride," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 62, pp. 3543–3558, Jan. 1966.
- [72] I. Katz and S. A. Rice, "Theoretical interpretation of the electronic properties of metal-molten salt mixtures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 94, pp. 4824–4829, July 1972.
- [73] M. C. Abramo, M. Parrinello, and M. P. Tosi, "Correlations in ionic melts. i. static structure factors and dielectric properties.," *J. Nonmetals*, vol. 2, no. 1, pp. 57–66, 1973.
- [74] P. J. Durham and D. A. Greenwood, "The Structure and Electronic Properties of Metal/Molten Salt Solutions," *Philosophical Magazine*, vol. 33, no. 3, pp. 427–440, 1976.
- [75] M. Cutler and M. B. Field, "Electric Properties of  $\text{Na}$ -Type Liquid Alloys of Thallium and Tellurium," *Phys. Rev.*, vol. 169, pp. 632–641, May 1968.
- [76] P. A. Ferrari, S. Goldstein, and J. L. Lebowitz, "Diffusion, mobility and the einstein relation," in *Statistical Physics and Dynamical Systems : Rigorous Results* (J. Fritz, A. Jaffe, and D. Szász, eds.), Progress in Physics, pp. 405–441, Boston, MA : Birkhäuser Boston, 1985.
- [77] J. J. Egan and W. Freyland, "Thermodynamic Properties of Liquid Non-Metallic Na-NaBr Solutions," *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 89, no. 4, pp. 381–384, 1985.
- [78] X. Wang, R. D. Peterson, and A. T. Tabereaux, "Electrical conductivity of cryolitic melts.," *Light Met. (Warrendale, Pa.)*, pp. 481–8, 1992.
- [79] P. Fellner, O. Kobbeltvedt, A. Sterten, and J. Thonstad, "Electrical conductivity of molten cryolite-based binary mixtures obtained with a tube-type cell made of pyrolytic boron nitride.," *Electrochim. Acta*, vol. 38, no. 4, pp. 589–92, 1993.
- [80] P. Fellner, S. Midtlyng, A. Sterten, and J. Thonstad, "Electrical conductivity of low melting baths for aluminum electrolysis : the system trisodium hexafluoroaluminate-trilithium hexafluoroaluminate-aluminum trifluoride and the influence of additions of

- aluminum sesquioxide, calcium difluoride, and magnesium difluoride.," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 23, no. 1, pp. 78–81, 1993.
- [81] J. Hives, J. Thonstad, Sterten, and P. Fellner, "Electrical conductivity of molten cryolite-based mixtures obtained with a tube-type cell made of pyrolytic boron nitride.," *Light Met. (Warrendale, Pa.)*, pp. 187–94, 1994.
- [82] J. Hiveš, J. Thonstad, A. Sterten, and P. Fellner, "Electrical conductivity of molten cryolite-based mixtures obtained with a tube-type cell made of pyrolytic boron nitride.," *Metall and Materi Trans B*, vol. 27, pp. 255–261, Apr. 1996.
- [83] V. Danek, M. Chrenkova, and A. Silny, "Density and electrical conductivity of melts of the system  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-Al}_2\text{O}_3$ ," in *Int. Harald A. Oeye Symp.*, pp. 83–94, Norw. Inst. Technol., Inst. Inorg. Chem., 1995.
- [84] M. Chrenkova, V. Danek, A. Silny, and T. A. Utigard, "Density, electrical conductivity and viscosity of low melting baths for aluminum electrolysis.," *Light Met. (Warrendale, Pa.)*, pp. 227–32, 1996.
- [85] T. Koslowski, "The electronic structure of metal-molten salt solutions : A tight-binding approach," vol. 106, pp. 7241–7248, May 1997.
- [86] D. E. Logan and F. Siringo, "Disordered Madelung potentials and the electronic structure of ionic liquid alloys with application to  $\text{Csy}(\text{CsAu})_{1-y}$ ," *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 4, pp. 3695–3717, Apr. 1992.
- [87] D. J. Adams, "Computer simulation of ionic systems : The distorting effects of the boundary conditions," *Chemical Physics Letters*, vol. 62, pp. 329–332, Apr. 1979.
- [88] R. Kubo, "A general expression for the conductivity tensor," *Canadian Journal of Physics*, vol. 34, pp. 1274–1277, Dec 1956.
- [89] D. A. Greenwood, "The boltzmann equation in the theory of electric conduction in metals.," *Proc. Phys. Soc., London*, vol. 71, pp. 585–96, 1958. CAPLUS AN 1960 :107931(Journal).
- [90] N. K. Hindley, "Random phase model of amorphous semiconductors I. Transport and optical properties," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 5, pp. 17–30, Sept. 1970.
- [91] R. Juchem, D. Nattland, and W. Freyland, "Spectroellipsometric study of electron localization approaching the NM-M-transition in fluid K-KCl-solutions," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 156-158, pp. 763–766, May 1993.
- [92] F. H. Streitz and J. W. Mintmire, "Electrostatic Potentials for Metal Oxide Surfaces and Interfaces," *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 318, 1993.



- [93] N. Rosen, “Calculation of Interaction between Atoms with s-Electrons,” *Phys. Rev.*, vol. 38, pp. 255–276, July 1931.
- [94] C. C. J. Roothaan, “A Study of Two-Center Integrals Useful in Calculations on Molecular Structure. I,” *J. Chem. Phys.*, vol. 19, pp. 1445–1458, Dec. 1951.
- [95] M. W. Finnis and J. E. Sinclair, “A simple empirical N-body potential for transition metals,” *Philosophical Magazine A*, vol. 50, pp. 45–55, July 1984.
- [96] J. D. Donnay, *Crystal data : determinative tables. 2, 2.* New York : U.S. Dep. of Commerce, National Bureau of Standards, 1973.
- [97] J. R. Rumble, *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data.* Boca Raton, Fla. : CRC Press, 2019.
- [98] M. Baskes, “Modified embedded atom method calculations of interfaces,” (Research Org. : Sandia National Labs., Livermore, CA (United States)), May 1996.
- [99] X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, J.-S. Filhol, and M. N. Neurock, “Modified charge transfer–embedded atom method potential for metal/metal oxide systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 035402, Jan 2004.
- [100] I. Lazić and B. J. Thijsse, “An improved molecular dynamics potential for the Al–O system,” *Computational Materials Science*, vol. 53, no. 1, pp. 483 – 492, 2012.
- [101] M. I. Baskes, “Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 2727–2742, Aug 1992.
- [102] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, and J. Ferrante, “Universal features of the equation of state of metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, pp. 2963–2969, Mar. 1984.
- [103] I. Lazic, M. Ernst, and B. Thijsse, *Atomistic Simulation Methods for Studying Self Healing Mechanisms in Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* Apr. 2007.
- [104] R. W. Hockney and J. W. Eastwood, *Computer Simulation Using Particles.* Bristol, PA, USA : Taylor & Francis, Inc., 1988.
- [105] A. E. Gheribi, K. Machado, D. Zanghi, C. Bessada, M. Salanne, and P. Chartrand, “On the determination of ion transport numbers in molten salts using molecular dynamics,” *Electrochimica Acta*, vol. 274, pp. 266 – 273, 2018.
- [106] W. B. Frank and L. M. Foster, “Investigation of transport phenomena in the cryolite-alumina system by means of radioactive tracers,” *J. Phys. Chem.*, vol. 61, pp. 1531–6, 1957.
- [107] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics.* HRW international editions, Holt, Rinehart and Winston, 1976.

- [108] S. Dimitrijević, *Principles of Semiconductor Devices*. Oxford series in electrical and computer engineering, Oxford University Press, 2006.
- [109] L. E. Gonzalez, D. J. Gonzalez, and M. Silbert, “The pair distribution functions of the liquid alkali metals : Comparison between the VMHNC theory and molecular dynamics simulations,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 168, pp. 39–44, Jan. 1991.
- [110] A. Baranyai, I. Ruff, and R. L. McGreevy, “Monte Carlo simulation of the complete set of molten alkali halides,” *J. Phys. C : Solid State Phys.*, vol. 19, pp. 453–465, Feb. 1986.
- [111] H. Ohno, K. Furukawa, R. Takagi, K. Igarashi, and J. Mochinaga, “X-ray diffraction analysis of molten potassium bromide,” *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, vol. 79, pp. 463–471, Jan. 1983.
- [112] M. Dixon and M. J. Gillan, “Structure of molten alkali chlorides,” *Philosophical Magazine B*, vol. 43, pp. 1099–1112, June 1981.
- [113] C. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. Decterov, G. Eriksson, A. Gheribi, K. Hack, I.-H. Jung, Y.-B. Kang, J. Melançon, A. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer, and M.-A. V. Ende, “Factsage thermochemical software and databases, 2010–2016,” *Calphad*, vol. 54, pp. 35 – 53, 2016.
- [114] P. Chartrand and A. D. Pelton, “A predictive thermodynamic model for the al-naf-alf3-caf2-al2o3 system,” *Light Met. (Warrendale, PA, U. S.)*, pp. 245–252, 2002.
- [115] M. M. Vetyukov and V. B. Vinokurov, “Extraction study of equilibrium in an aluminum-cryolite-alumina melt system,” *Tsvet. Metal.*, vol. 44, no. 6, pp. 34–7, 1971.
- [116] K. Yoshida and E. W. Dewing, “Apparent solubility of aluminum in cryolite melts,” *Met. Trans.*, vol. 3, no. 7, pp. 1817–21, 1972.
- [117] A. M. Arthur, “Solubility of aluminum in cryolite-alumina melts and the mechanism of metal loss,” *Met. Trans.*, vol. 5, no. 5, pp. 1225–30, 1974.
- [118] R. Odegard, A. Sterten, and J. Thonstad, “On the solubility of aluminum in cryolitic melts,” *Metall. Trans. B*, vol. 19B, no. 3, pp. 449–57, 1988.
- [119] V. Danielik, P. Fellner, A. Sykorova, and J. Thonstad, “Solubility of aluminum in cryolite-based melts,” *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 41B, no. 2, pp. 430–436, 2010.
- [120] D. R. Stull and H. Prophet, “Janaf thermochemical tables,” tech. rep., 1971.
- [121] A. Sterten and I. Maeland, “Thermodynamics of molten mixtures of sodium hexafluoroaluminate-aluminum oxide and sodium fluoride-aluminum fluoride,” *Acta Chem. Scand., Ser. A*, vol. A39, no. 4, pp. 241–57, 1985.

- [122] B.-J. Lee and M. I. Baskes, “Second nearest-neighbor modified embedded-atom-method potential,” *Physical Review B*, vol. 62, pp. 8564–8567, Oct. 2000.
- [123] B.-J. Lee, M. Baskes, H. Kim, and Y. Koo Cho, “Second nearest-neighbor modified embedded atom method potentials for bcc transition metals,” *Physical Review B*, vol. 64, p. 184102, Oct. 2001.
- [124] B.-J. Lee, J.-H. Shim, and M. I. Baskes, “Semiempirical atomic potentials for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb based on first and second nearest-neighbor modified embedded atom method,” *Physical Review B*, vol. 68, p. 144112, Oct. 2003.
- [125] E. Lee, K.-R. Lee, M. I. Baskes, and B.-J. Lee, “A modified embedded-atom method interatomic potential for ionic systems : 2nnmeam+Qeq,” *Physical Review B*, vol. 93, p. 144110, Apr. 2016.
- [126] E. Lee, K.-R. Lee, and B.-J. Lee, “Interatomic Potential of Li–Mn–O and Molecular Dynamics Simulations on Li Diffusion in Spinel  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, pp. 13008–13017, June 2017.
- [127] E. Lee, K.-R. Lee, and B.-J. Lee, “An interatomic potential for the Li-Co-O ternary system,” *Computational Materials Science*, vol. 142, pp. 47–58, Feb. 2018.
- [128] K. Deb, A. Pratap, S. Agarwal, and T. Meyarivan, “A fast and elitist multiobjective genetic algorithm : NSGA-II,” *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, vol. 6, pp. 182–197, Apr. 2002.
- [129] P. Villars, K. Cenzual, and R. Gladyshevskii, *Handbook*. Berlin, Boston : De Gruyter, 2017.
- [130] F. Birch, “Finite Elastic Strain of Cubic Crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 71, pp. 809–824, June 1947.
- [131] P. Richet, J.-A. Xu, and H.-K. Mao, “Quasi-hydrostatic compression of ruby to 500 Kbar,” *Phys Chem Minerals*, vol. 16, pp. 207–211, Dec. 1988.
- [132] R. K. Kirby, “Thermal expansion of rutile from 100 to 700 K,” *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 71A, pp. 363–369, June 1967.
- [133] R. A. Lange and I. S. E. Carmichael, “Densities of  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{FeO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  liquids : New measurements and derived partial molar properties,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 51, pp. 2931–2946, Nov. 1987.
- [134] M. S. Ghiorso, “An equation of state for silicate melts. II. Calibration of volumetric properties at 105 Pa,” *American Journal of Science*, vol. 304, pp. 679–751, Oct. 2004.
- [135] D. B. Dingwell, “The Density of Titanium(IV) Oxide Liquid,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, no. 10, pp. 2718–2719, 1991.

- [136] S. M. Antao, “Quartz : structural and thermodynamic analyses across the  $\alpha$  -  $\beta$  transition with origin of negative thermal expansion (NTE) in  $\beta$  quartz and calcite,” *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, vol. 72, pp. 249–262, Apr. 2016.
- [137] E. Bourova and P. Richet, “Quartz and Cristobalite : high-temperature cell parameters and volumes of fusion,” *Geophysical Research Letters*, vol. 25, no. 13, pp. 2333–2336, 1998.
- [138] G. Fiquet, P. Richet, and G. Montagnac, “High-temperature thermal expansion of lime, periclase, corundum and spinel,” *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 27, pp. 103–111, 1999.
- [139] J. J. Rasmussen, “Surface Tension, Density, and Volume Change on Melting of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Systems,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 55, no. 6, pp. 326–326, 1972.
- [140] V. V. Hoang, “Structural properties of simulated liquid and amorphous  $\text{TiO}_2$ ,” *physica status solidi (b)*, vol. 244, no. 4, pp. 1280–1287, 2007.
- [141] M. Benoit, S. Ispas, and M. E. Tuckerman, “Structural properties of molten silicates from ab initio molecular-dynamics simulations : Comparison between  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ ,” *Physical Review B*, vol. 64, p. 224205, Nov. 2001.
- [142] C. Landron, L. Hennet, T. E. Jenkins, G. N. Greaves, J. P. Coutures, and A. K. Soper, “Liquid Alumina : Detailed Atomic Coordination Determined from Neutron Diffraction Data Using Empirical Potential Structure Refinement,” *Physical Review Letters*, vol. 86, pp. 4839–4842, May 2001.
- [143] K. H. Khoo, T.-L. Chan, M. Kim, and J. R. Chelikowsky, “Ab initio molecular dynamics simulations of molten  $\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x$  alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 214203, Dec. 2011.
- [144] V. V. Hoang, “Molecular dynamics study on structure and properties of liquid and amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 134204, Oct. 2004.
- [145] A. E. Gheribi, A. Serva, M. Salanne, K. Machado, D. Zanghi, C. Bessada, and P. Chartrand, “Study of the Partial Charge Transport Properties in the Molten Alumina via Molecular Dynamics,” *ACS Omega*, vol. 4, pp. 8022–8030, May 2019.
- [146] K. T. Tang and J. P. Toennies, “An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients,” *J. Chem. Phys.*, vol. 80, pp. 3726–3741, Apr. 1984.
- [147] P. Vashishta, R. K. Kalia, A. Nakano, and J. P. Rino, “Interaction potentials for alumina and molecular dynamics simulations of amorphous and liquid alumina,” *Journal of Applied Physics*, vol. 103, p. 083504, Apr. 2008.

- [148] R. Ahuja, A. Belonoshko, and B. Johansson, “Melting and liquid structure of aluminum oxide using a molecular-dynamics simulation,” *Phys. Rev. E*, vol. 57, pp. 1673–1676, Feb. 1998.
- [149] G. Gutiérrez, A. B. Belonoshko, R. Ahuja, and B. Johansson, “Structural properties of liquid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : A molecular dynamics study,” *Phys. Rev. E*, vol. 61, pp. 2723–2729, Mar. 2000.
- [150] M. A. San Miguel, J. Fernández Sanz, L. J. Álvarez, and J. A. Odriozola, “Molecular-dynamics simulations of liquid aluminum oxide,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, pp. 2369–2371, Aug. 1998.
- [151] M. Salanne, C. Simon, P. Turq, and P. A. Madden, “Conductivity viscosity structure : Unpicking the relationship in an ionic liquid,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, pp. 4678–4684, May 2007.
- [152] C. Robelin and P. Chartrand, “A Density Model Based on the Modified Quasichemical Model and Applied to the  $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Electrolyte,” vol. 38, Dec. 2007.
- [153] A. S. Dworkin, H. R. Bronstein, and M. A. Bredig, “The Electrical Conductivity of Solutions of Metals in Their Molten Halides. VIII. Alkaline Earth Metal Systems <sup>1</sup>,” *J. Phys. Chem.*, vol. 70, pp. 2384–2388, July 1966.

ANNEXE A PROCÉDURE D'OPTIMISATION DES PARAMÈTRES  
2NNMEAM+QEQ

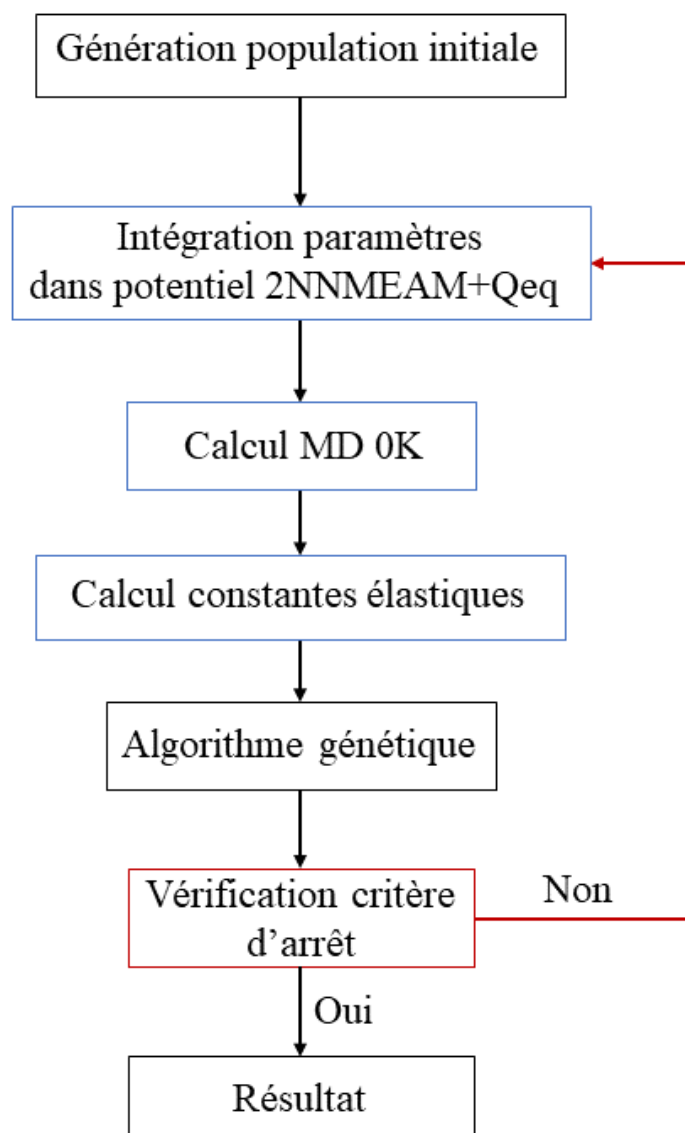


Figure A.1 Schéma décrivant la procédure d'optimisation des paramètres 2NNMEAM+Qeq.

## ANNEXE B    ENTHALPIE ET COEFFICIENT DE DILATATION VOLUMIQUE

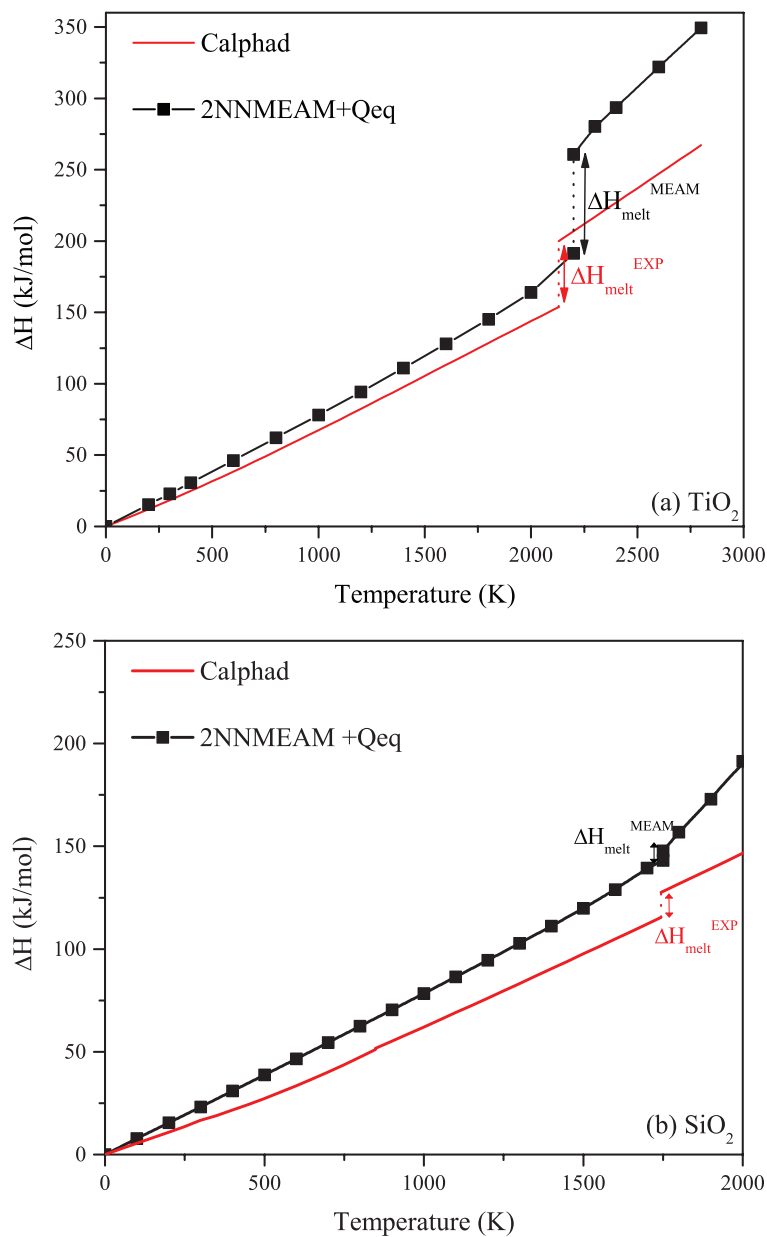


Figure B.1 Différence d'enthalpie en fonction de la température pour les systèmes (a)  $\text{TiO}_2$  et (b)  $\text{SiO}_2$ . La courbe bleue représente le résultat obtenu par MD en utilisant le potentiel 2NNMEAM+Qeq. La courbe rouge est l'enthalpie optimisée par Calphad.

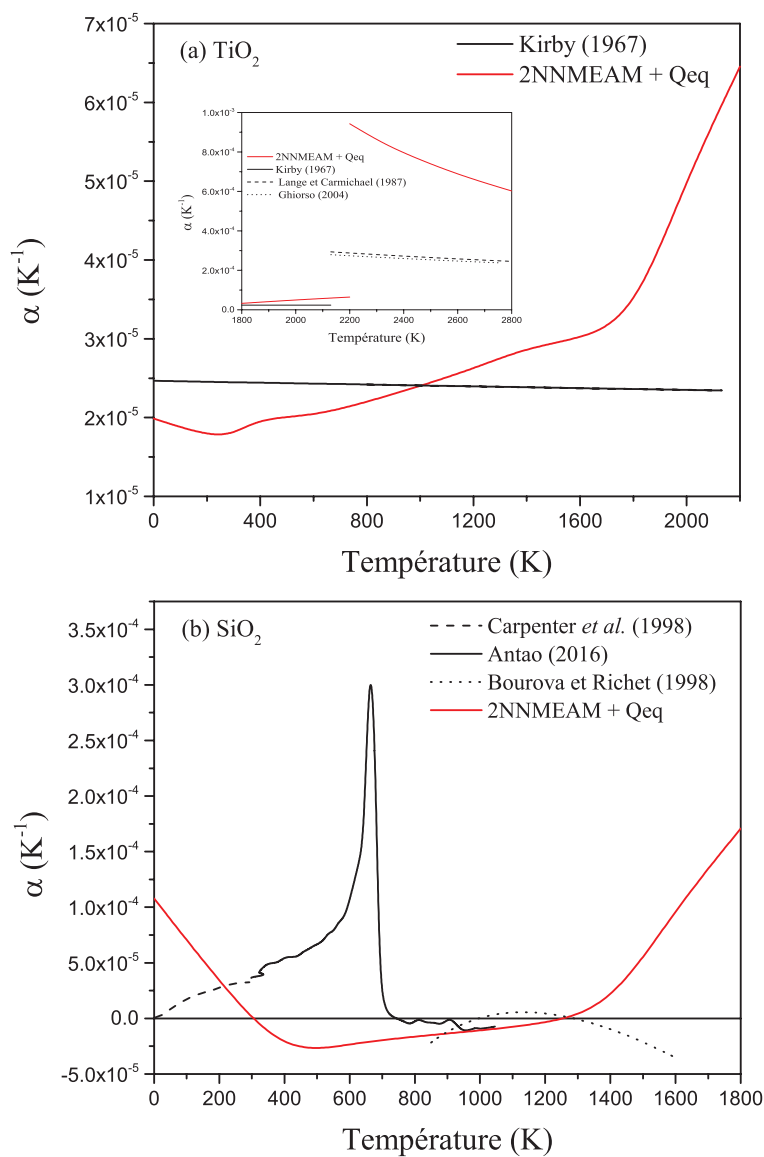


Figure B.2 Coefficient de dilatation volumique en fonction de la température pour les systèmes (a)  $\text{TiO}_2$  et (b)  $\text{SiO}_2$ . La courbe rouge représente le résultat obtenu par MD en utilisant le potentiel 2NNMEAM+Qeq. La courbe noire représente les valeurs expérimentales ( $\text{TiO}_2$  [132, 133, 134] et  $\text{SiO}_2$  [136, 137]. L'encadré dans la figure (a) montre les résultats au delà du point de fusion.



# ANNEXE C FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE PARTIELLE

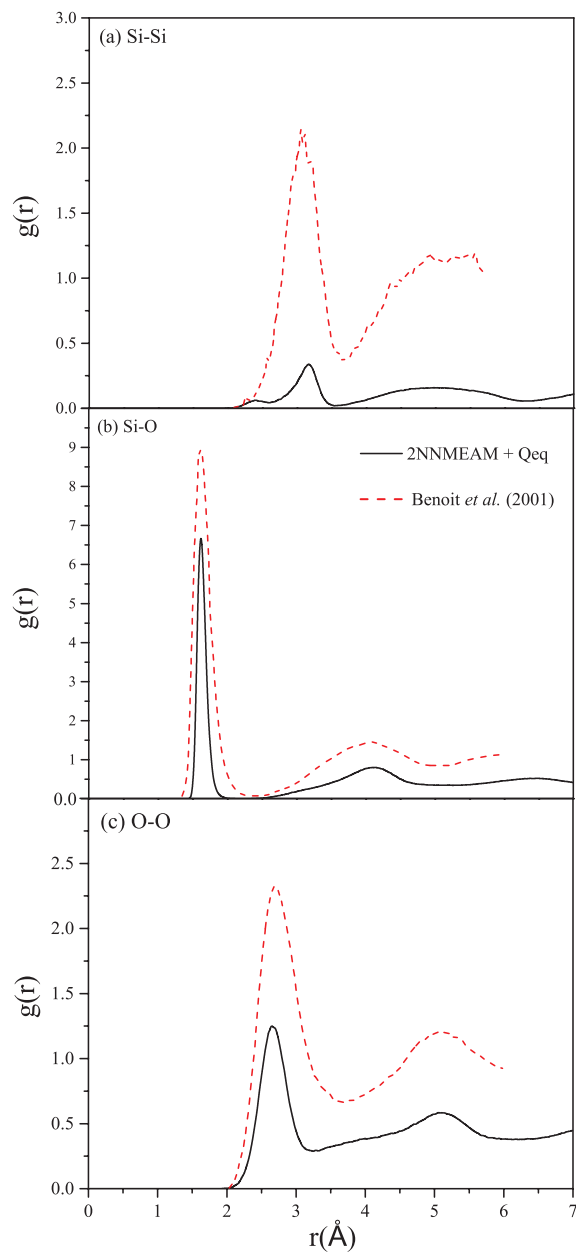


Figure C.1 Fonctions de distributions radiales partielles pour le composé  $\text{SiO}_2$  liquide. La courbe noire représente le résultat obtenu par MD proche de la température de fusion (1800K) en utilisant le potentiel 2NNMEAM+Qeq. La courbe rouge en tiret représente les valeurs obtenues en MD *ab initio* par Benoit *et al.* à 3500K [141]. (a) liaison Si-Si, (b) liaison Si-O et (c) liaison O-O.

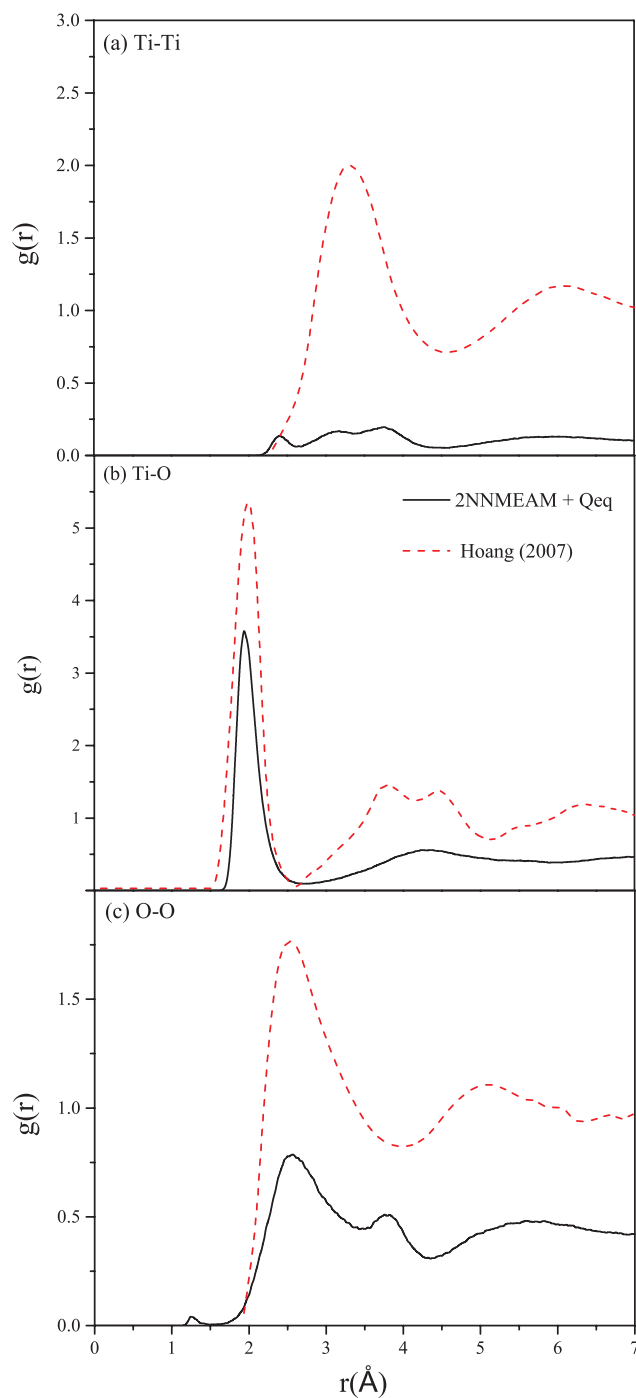


Figure C.2 Fonctions de distributions radiales partielles pour le composé  $\text{TiO}_2$  liquide. La courbe noire représente le résultat obtenu par MD proche de la température de fusion (2400K) en utilisant le potentiel 2NNMEAM+Qeq. La courbe rouge en tiret représente les valeurs obtenues en MD par Hoang à 3500K [140]. (a) liaison Ti-Ti, (b) liaison Ti-O et (c) liaison O-O.

## ANNEXE D DISSOLUTION DU MÉTAL DANS SON OXIDE

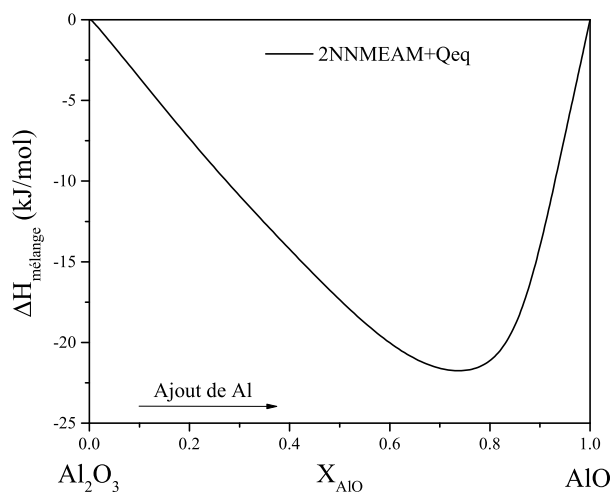


Figure D.1 Différence d'enthalpie de mélange en fonction de la fraction molaire de AlO pour le composé  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liquide à 2500 K.

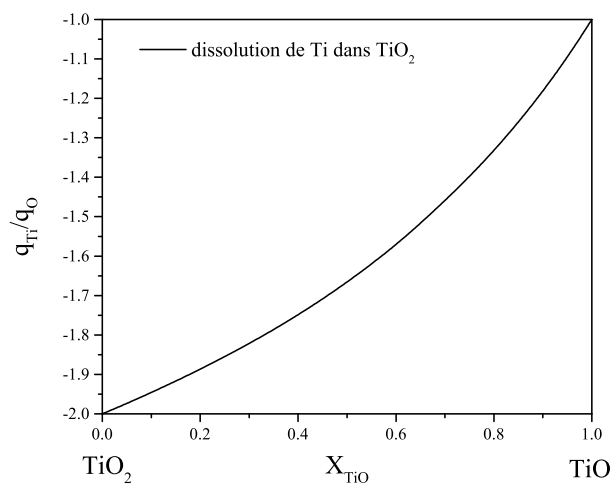


Figure D.2 Ratio de charge en fonction de la fraction molaire de TiO pour le composé  $\text{TiO}_2$  liquide à 2400 K.